MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E GEOCIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

REAÇÕES ÁTOMO-ECONÔMICAS EM SÍNTESE ORGÂNICA

MÁRCIA DE ÁVILA ORTIZ

MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO

Pelotas, 2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E GEOCIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

REAÇÕES ÁTOMO-ECONÔMICAS EM SÍNTESE ORGÂNICA

MÁRCIA DE ÁVILA ORTIZ

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química da Universidade Federal de Pelotas, sob a orientação do Prof. Dr. Eder João Lenardão, como pré-requisito para conclusão de Curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Eder João Lenardão
Pela ajuda, incentivo, dedicação, persistência e paciência!
Agradeço à minha mãe, Mariana e meu marido, Jonathan,
Por tudo o que eles são e pelo que representam em minha vida.
Agradeço à Profª Irene T. S. Garcia
Pela sua dedicação com o curso de Química
E por ter sempre me ajudado nas horas em que mais precisei.
Agradeço à minha amiga, Mariângela,
Pelo apoio e amizade.
E, agradeço a Deus
Por colocar essas pessoas tão especiais em meu caminho!

RESUMO

Em que pese o grande avanço na qualidade de vida propiciado pelo desenvolvimento da indústria química, há um consenso de que as técnicas tradicionais utilizadas hoje em dia na produção de produtos químicos resultam, em contrapartida, na formação de subprodutos prejudiciais ao ambiente e à saúde humana. Neste sentido, a química verde, através dos seus 12 princípios, surge como uma nova tendência que visa o empreendimento em tecnologias mais limpas, bem como o aprimoramento das já existentes, focando na eliminação ou redução da geração de resíduos. Neste trabalho realizamos uma revisão sobre economia de átomos, o segundo princípio da química verde, que trata da proporção de átomos dos reagentes que são incorporados ao produto final. A essência da aplicação deste segundo princípio está em não produzir resíduo, ao invés de tratá-lo, contribuindo, assim, na redução de custos e na conservação ambiental. São discutidas, ainda, neste trabalho as diferentes ferramentas desenvolvidas para medir a sustentabilidade de uma reação ou processo químico. A aplicação destes instrumentos em reações químicas de processos industriais, na pesquisa e no ensino também é abordada, através de exemplos de novas metodologias "mais verdes", ou mais benignas ao ambiente.

Palavras-chave: economia de átomos, química verde, fator *E*, tecnologias limpas.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS vii
LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE ESQUEMAS ix
1 – INTRODUÇÃO 02

2 – QUÍMICA VERDE 05

3 – O SEGUNDO PRINCÍPIO DA QUÍMICA VERDE – EFICIENCIA ATÔMICA..... 11
3.1 – Economia de Átomos..... 11
3.1.1 – Reações átomo-eficientes..... 14
3.1.2 – Cálculo da eficiência atômica em reações químicas..... 15
3.2 – Fator *E*..... 23
3.2.1 – Fator *E* em ação..... 26
3.3 – Outras Ferramentas para Avaliação da Sustentabilidade de Processos Químicos 27
3.3.1 – Quociente ambiental (*Q.A*) e o fator *Q* 27
3.3.2 – Rendimento de massa específica (*RME*) 28
3.3.3 – Outros 12 princípios da química verde 29
3.3.4 – Ferramenta de avaliação ambiental para sínteses orgânicas (*EATOS*) 31

4 – APLICAÇÃO DO SEGUNDO PRINCÍPIO DA QUÍMICA VERDE NA PESQUISA, INDÚSTRIA E NO ENSINO DE QUÍMICA 34

4.1 – Pesquisa 34
4.1.1 – Comparação entre reações de oxidação alcoólica por meio de processos estequiométrico e catalítico 34
4.2 – Indústria 36
4.2.1 – Síntese da vanilina 36
4.2.2 – Síntese do ibuprofeno 38
4.2.3 – Síntese do metil-metacrilato 41
4.3 – Ensino 42
4.3.1 – Reação de condensação aldólica entre acetona e isobutiraldeído através de catálise básica com prolina 43
4.3.2 – Produção de acetanilida..... 44
5 – CONCLUSÃO 47
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Redução nas emissões de certos produtos químicos nos Estados Unidos..... 9

TABELA 2 – Cálculo do % *e*.a para a reação de Claisen..... 15

TABELA 3 – Cálculo do % *e*.a para a reação de hidrogenação catalítica do propeno..... 16

TABELA 4 – Cálculo do % *e*.a para a reação de substituição do etilpropionato..... 17

TABELA 5 – Cálculo do % *e*.a para a reação de Adição de Diels-Alder..... 18

TABELA 6 – Cálculo do % *e*.a para a reação de Wittig..... 18

TABELA 7 – Cálculo do % *e*.a para a síntese da *tert*-butilamina..... 20

TABELA 8 – Cálculo do % *e*.a para a reação de hidroxilação microbiana do anel heteroaromático..... 21

TABELA 9 – Cálculo do % *e*.a para a síntese da nicotinamida..... 22

TABELA 10 – Dados de Fator *E* para os diferentes tipos de indústrias químicas..... 25

TABELA 11 – Cálculo do % *e*.a para a reação estequiométrica de oxidação alcoólica..... 35

TABELA 12 – Cálculo do % *e*.a para reação catalítica de oxidação alcoólica..... 35

TABELA 13 – Cálculo do % *e*.a para a síntese da vanilina..... 37

TABELA 14 – Cálculo do % *e*.a para a síntese “marrom” do ibuprofeno..... 39

TABELA 15 – Cálculo do % *e*.a para a síntese “verde” do ibuprofeno..... 40

TABELA 16 – Cálculo do % *e*.a para a síntese convencional do metil-metacrilato..... 41

TABELA 17 – Cálculo do % *e*.a para a síntese "verde" do metil-metacrilato..... 42

TABELA 18 – Cálculo do % *e*.a para reação catalítica de condensação aldólica..... 43

TABELA 19 – Cálculo do % *e*.a para as rotas A e B de obtenção da acetanilida..... 45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de quantificação da eficiência atômica em reações de síntese convergente, com formação do produto P..... 13

Figura 2 – Características da Síntese Ideal..... 24

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Reação de oxidação do β-metilnaftaleno..... 12
Esquema 2- Reação de rearranjo de Claisen..... 15
Esquema 3- Reação de hidrogenação catalítica do propeno..... 16
Esquema 4- Reação de substituição do etilpropionato com metilamina para formação de *N*-metil propamida..... 17
Esquema 5- Reação de Adição de Diels-Alder..... 18
Esquema 6- Reação de Wittig..... 18
Esquema 7- Produção da *tert*-butilamida..... 20
Esquema 8- Reação de hidroxilação microbiana do anel heteroaromático..... 21
Esquema 9- Síntese da nicotinamida..... 22
Esquema 10- Reação de oxidação alcoólica por método estequiométrico..... 34
Esquema 11- Reação de oxidação alcoólica via processo catalítico..... 35
Esquema 12- Síntese da vanilina..... 37
Esquema 13- Síntese “marrom” do ibuprofeno..... 38
Esquema 14- Síntese “verde” do ibuprofeno..... 40
Esquema 15- Síntese “marrom” do metil-metacrilato..... 41

Esquema 16- Síntese “verde” do metil-metacrilato..... 42
Esquema 17- Síntese da 4-hidróxi-5-metilexan-2-ona..... 43
Esquema 18- Síntese da acetanilida por rotas alternativas A e B..... 45

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A indústria química tem melhorado muitos aspectos do nosso dia-a-dia, seja na formulação de medicamentos, tecidos, combustíveis fósseis e renováveis, alimentos ou, ainda, no nosso entretenimento com a criação de novas tecnologias para eletrodomésticos, indústria automobilística, vestuário, entre outros. No entanto, a mesma química que dá suporte e melhora a qualidade da existência humana, tem causado muitos danos ao meio em que vivemos e, conseqüentemente, a nós mesmos, devido ao seu uso descontrolado ou indevido.

Desta forma, é preciso ter cuidado para que, junto dessas inumeráveis descobertas, não surjam, também, novos "problemas", como o descarte de efluentes líquidos contendo contaminantes e/ou micropoluentes, ou ainda rejeitos sólidos de difícil manipulação e/ou reciclagem; atitudes, estas, prejudiciais a nossa saúde.

Baseada na crescente preocupação com os possíveis danos da indústria química ao ambiente, muitos deles irreversíveis, foram criados os 12 princípios da química verde, numa iniciativa da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) e da Sociedade Americana de Química (ACS). Tais princípios são vistos como caminhos essenciais à implantação de uma tecnologia mais limpa em indústrias químicas e seu desenvolvimento em currículos de cursos de graduação e na pesquisa básica vem ganhando importância nos últimos anos.

Sabendo-se da extrema necessidade de se modificar as atuais técnicas de produção, cientistas do mundo todo estão engajados em projetos de pesquisa e de ensino para que haja uma maior inserção da química verde em cursos de graduação e pós-graduação em química e engenharia química. Em vários países foram instituídas políticas de incentivo, como premiações em dinheiro para indústrias, pesquisadores e outros segmentos da cadeia produtiva da química que desenvolveram e/ou implantaram procedimentos "mais verdes" para a manufatura de seus produtos, adaptando antigos processos ou desenvolvendo novos procedimentos mais benignos ao ambiente.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo realizar uma pesquisa bibliográfica, na qual descreveremos, inicialmente, alguns aspectos da química verde e enfatizaremos o segundo princípio desta, que trata da economia de átomos. Mostraremos ainda outras ferramentas utilizadas para se medir a eficiência de uma reação ou processo químico, bem como alguns cálculos que permitem prever ou determinar o quão verde é uma reação química.

Estas ferramentas serão usadas para demonstrar a eficiência atômica de várias reações clássicas da química orgânica.

Exemplos de diversas reações desenvolvidas para “esverdear” processos industriais, para introduzir tópicos de química verde no ensino de química e ainda exemplos que mostram o estado da arte na pesquisa de processos mais limpos que estão sendo desenvolvidos em nível mundial, serão mostrados ao final deste trabalho.

2. QUÍMICA VERDE

2. QUÍMICA VERDE

Desde a revolução industrial, a indústria química vem crescendo fortemente, se tornando, cada vez mais, parte essencial de nossas vidas. Anualmente, milhões de dólares e euros são investidos na pesquisa e na indústria química no que tange a produção de medicamentos, alimentos, vestuários, combustíveis, entre tantos outros exemplos que já são comuns no nosso dia-a-dia.[1]

Juntamente com a melhoria na qualidade de vida, a indústria química é apontada como a causa, direta ou indireta, de sérios impactos ambientais, trazendo inúmeros prejuízos ao homem e ao meio ambiente, ainda que outras atividades humanas também exerçam papel importante na degradação e poluição ambiental.[2]

Os cuidados adotados com a geração de rejeitos, nem sempre eficazes, não costumam ser processos vantajosos, pois, além dos gastos para o tratamento dos mesmos, necessita-se, ainda, de energia elétrica, que na maioria dos países é gerada pela queima de combustíveis fósseis e de outras fontes não renováveis.[3,4]

A maneira através da qual a química tem se desenvolvido ao longo desses anos vem desencadeando sérios problemas a natureza, muitos destes irreversíveis, fazendo-se necessário uma mudança urgente no modo como esta ciência é utilizada.

Contudo, um dos maiores desafios da química moderna está em maximizar a eficiência e minimizar os custos de produção tornando-se, assim, capaz de competir com os processos clássicos usuais e vencer a barreira para a implantação de processos novos.[5,6]

Essa nova tendência vem sendo debatida no mundo visando alternativas economicamente viáveis para eliminar ou minimizar a formação de resíduos gerados nos procedimentos químicos. Esta filosofia é uma iniciativa da Agência de Proteção Ambiental Americana (*Environmental Protection Agency* - EPA) e da Sociedade Americana de Química (*American Chemical Society* - ACS) e vem sendo chamada de química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, química auto-sustentável ou "*Green Chemistry*" (nome estabelecido pela IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada), como é mundialmente conhecida.

Com isso, pode-se dizer que a química verde consiste no desenvolvimento de produtos e processos químicos com a finalidade de reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas minimizando, assim, o impacto ambiental.[3,4]

O perfil da química verde é traçado por 12 princípios que foram estabelecidos por Anastas e Warner[7] com o propósito de se estabelecer uma base unificada para implementação desses conceitos em procedimentos experimentais e industriais:[8,9]

1. Prevenção. Deve-se evitar a produção de resíduos, investindo em técnicas de produção mais limpa. Sem a emissão de resíduos, não há necessidade de tratamento do mesmo, que muitas vezes envolve procedimentos de alto custo e não atinge os parâmetros estabelecidos pela legislação.

2. Economia de Átomos. Deve-se projetar metodologias que possam maximizar a incorporação de todos os compostos de partida no produto final, reduzindo a produção de sub-produtos. As reações de adição, por exemplo, seguem este princípio, o que não acontece com as reações de eliminação.

3. Síntese Segura. Sempre que for possível, deve-se utilizar e sintetizar um produto químico que possua pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

4. Desenho de Produtos que ofereçam o menor risco. Deve-se desenvolver produtos químicos de maneira que eles possam realizar a função esperada, sem se tornarem tóxicos ao homem e ao meio ambiente.

5. Evitar Solventes e Auxiliares. Quando for possível, deve-se evitar a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.). Quando for inevitável o uso dessas substâncias, elas devem ser inofensivas ao meio ambiente e ao ser humano.

6. Busca pela Eficiência de Energia. Um procedimento sintético ideal ocorre à temperatura e pressão ambientes, o que dificilmente acontece, pois muitos procedimentos requerem aquecimento e outros processos que necessitam de energia. A eficiência de um processo químico está na avaliação dos seus impactos ambientais e econômicos.

7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima. É preferível a utilização de fontes renováveis de matéria-prima e energia, quando for técnica e economicamente viável.

8. Evitar a Formação de Derivados. A realização de um processo químico deve ocorrer com um menor número de etapas possíveis, pois etapas adicionais, como o uso de grupos bloqueadores e modificação temporária por processos físicos e químicos, requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.

9. Catálise. Reações que utilizam reagentes catalíticos são preferíveis, pois são mais velozes, o que diminui o consumo de energia. Os catalisadores podem ser altamente seletivos e efetivos em reações complexas e difíceis. O uso de catalisadores heterogêneos traz benefícios ambientais, pois possibilitam a sua reciclagem e a sua reutilização, evitando a formação de resíduos, além de vantagem econômica.

10. Modelo para a Degradação. Os produtos químicos devem ser projetados de tal maneira que, ao final de sua vida útil, se degradem em produtos inofensivos e não persistam no meio ambiente.

11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição. É necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas que viabilizem, instantaneamente, um monitoramento e controle dentro do processo, antes da formação de substâncias nocivas.

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes. É preciso escolher substâncias seguras a serem utilizadas, com nenhum ou mínimo potencial de acidentes, evitando produtos inflamáveis, ou com possibilidade de vazamentos e outros.

Além dos princípios que caracterizam os propósitos da química verde, existem leis que regulamentam os procedimentos das indústrias químicas e projetos de pesquisa, incentivando pesquisadores e indústrias a inserirem em suas rotinas de trabalho propostas de química sustentável.

Em 1990 foi estabelecida, nos Estados Unidos, a primeira Lei governamental de prevenção da Poluição Ambiental visando diminuir a formação de poluentes. Esta Lei veio a estimular pesquisadores e indústrias a desenvolverem tecnologias de produção que minimizam o uso e/ou não produzam substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente. Foi o primeiro passo para construção da filosofia da química verde.[10]

Após a aprovação desta lei, já em 1991, o Escritório para Prevenção da Poluição e Tóxicos (*Office of Pollution Prevention and Toxics* - OPPT)[11] da EPA desenvolveu um programa de auxilio a projetos de pesquisa que trouxe como tema "a prevenção da poluição na produção de produtos químicos". Este programa de ***química verde*** da EPA[12] desenvolve atividades junto a empresas, cursos de graduação e agências governamentais e não governamentais, promovendo o combate a poluição através dos conceitos da química verde.[13]

No Brasil, mais precisamente no Rio de Janeiro, no ano de 1992, houve uma reunião de Chefes de Estado, a ***ECO-92***, onde foi elaborado um documento intitulado ***Agenda 21***, no qual países de todo o mundo acertaram um comum acordo de desenvolvimento sustentável a fim de diminuir os impactos ambientais.[14]

Três anos depois, em 1995, o governo dos EUA criou o ***"The Presidencial Green Chemistry Challenge Award"*** (Prêmio Desafio da Química Verde, PGCC), um programa que visa premiar, anualmente, o empreendimento das indústrias químicas e universidades no desenvolvimento de pesquisas que englobem o conceito de química verde. Tais premiações ocorrem em cinco categorias: acadêmico, pequenos negócios, rotas sintéticas alternativas, condições alternativas de reação e desenvolvimento de produtos químicos mais seguros.

Desde então projetos semelhantes foram difundidos pela Inglaterra, Itália, Austrália e Alemanha. Atualmente, existe uma série de *sites* onde podemos encontrar inúmeras publicações nesta área, além de periódicos como o criado pela Sociedade Real de Química Britânica (RSC), *Green Chemistry*. Inicialmente de publicação bimestral, atualmente *Green Chem.* é publicada mensalmente e já atingiu um fator de impacto comparável ao das melhores revistas de química internacionais.[15]

Nesta linha, a indústria química está sendo incentivada a utilizar os processos verdes, pois ainda que o custo de uma produção nos termos da química verde seja mais caro do que se utilizássemos um procedimento clássico, o processo final sairia mais barato, além de beneficiar o meio ambiente, pois não haveria a formação de resíduos tóxicos, com os quais existiria a preocupação de tratá-los antes de serem descartados.[10]

A empresa ganha, também, no que diz respeito ao gasto de reagentes desnecessários e com a redução de energia consumida no processo, visto que, nos procedimentos comuns, nem todo material empregado na produção é convertido no produto final.

Cuidar do meio ambiente para termos um futuro saudável, ou ainda para deixarmos nossos descendentes em igual situação de sobrevivência, se não melhor, não é um conceito novo e já se encontra fortemente difundido pelo mundo todo. Sabendo disto, as indústrias químicas e pesquisadores passam a se adequar a novos produtos e métodos de produção "mais verdes" (*greener*). Desta forma, além de estarem contribuindo para a preservação do nosso planeta e deixando de expor seus funcionários ao risco de produtos tóxicos, estas indústrias se tornam bem quistas pela comunidade em que estão inseridas.[16]

Uma confirmação de que as indústrias químicas e de bens de consumo em geral têm se esforçado para reduzir as emissões de substâncias tóxicas ao ambiente, através da fabricação de máquinas e equipamentos menos poluentes utilizando novas tecnologias, pode ser vista na Tabela 1, a seguir, que apresenta o relatório anual sobre emissão de substâncias químicas para o meio ambiente. Estes dados foram compilados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), através dos quais pode-se observar os níveis de toxicidade existentes no ar com o passar dos anos, promovidos pela indústria química.[17]

Tabela 1. Redução nas emissões de certos produtos químicos nos Estados Unidos.[17]

SUBSTÂNCIA	Milhões de kg			
	ANO/1987	ANO/1996	Diferença	(%)
Ácido clorídrico	**329**	**33**	**-90**	
Metanol	**210**	**121**	**-42**	
Diclorometano	**76**	**27**	**-64**	
Amônia	**222**	**97**	**-56**	
Tolueno	**173**	**64**	**-63**	
Compostos com enxofre	**90**	**29**	**-67**	
Dissulfeto de carbono	**69**	**37**	**-46**	

Conforme mencionado anteriormente, na Introdução desta Monografia, será destacado aqui o ***segundo princípio da química verde***, que trata da economia de átomos. Veremos exemplos de como calcular o rendimento de uma reação química em termos de aproveitamento dos átomos utilizados nos materiais de partida e sua incorporação no produto final desejado. Os termos ***Economia de Átomos*** e **Fator *E*** serão apresentados e discutidos, bem como as demais ferramentas que foram desenvolvidas para medir a sustentabilidade de uma reação ou processo químico. Finalmente, serão mostrados exemplos de "reações verdes", que são intrinsecamente átomo-econômicas.

3. O SEGUNDO PRINCÍPIO DA QUÍMICA VERDE – EFICIÊNCIA ATÔMICA

3. O SEGUNDO PRINCÍPIO DA QUÍMICA VERDE – EFICIÊNCIA ATÔMICA

Conforme mencionado no capítulo anterior, foram cunhados doze princípios para a química verde e que, se seguidos, contribuem para a busca da química sustentável. Neste capítulo serão abordadas, de maneira detalhada, as ferramentas que podem ser utilizadas para medir a eficiência atômica de uma reação ou de um processo químico e suas implicações em termos de redução de formação de resíduos tóxicos.

3.1 ECONOMIA DE ÁTOMOS

Como já vimos, é preciso haver um comprometimento maior por parte das indústrias químicas acerca da produção e descarte de rejeitos, de modo que os processos utilizados na manufatura de produtos químicos sejam cuidadosamente selecionados para que se obtenha como resultado das sínteses o máximo de conversão e seletividade, gerando um mínimo de subprodutos. No entanto, esta não é uma consideração recente, pois já vem sendo disseminada desde a década de 90, quando Trost[18] e Sheldon[19] difundiram, respectivamente, o conceito de "Economia de Átomos" e "Fator *E*", destacando a evidente necessidade de se trabalhar com uma química mais limpa, dentro dos fundamentos da química verde.[20]

Indústrias químicas de grande porte têm desenvolvido processos que apresentam alta seletividade com o propósito de realizar um maior aproveitamento dos átomos dos reagentes de partida no produto final, controlando, assim, as reações para que não haja processos interferentes. No entanto, o que acontece na prática é que esses procedimentos ditos de alta seletividade e alto rendimento geralmente não conseguem incorporar uma grande quantidade dos átomos dos reagentes no produto desejado, de modo que inúmeros desses átomos iniciais resultam em subprodutos, ainda que a reação apresente alta eficiência em rendimento.[10]

Usualmente, para se quantificar o rendimento de uma síntese em laboratório realiza-se o cálculo de rendimento teórico, com base no reagente limitante e aplica-se a fórmula de percentual de rendimento (%R) descrita na Equação 1:[3]

$$(\%R) = (\text{rendimento do produto obtido}/\text{rendimento teórico do produto}) \times 100 \qquad \text{Eq. 1}$$

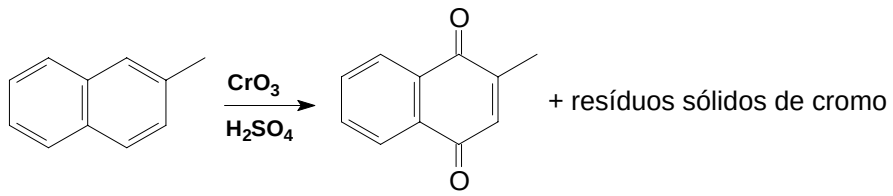
No entanto, o resultado desse cálculo indicará somente a quantidade de produto que se obteve com a realização da síntese, não mostrando o quanto de reagente

em excesso, solventes e auxiliares (se utilizados) fizeram parte do rendimento encontrado.[3]

Desta forma, quando se pretende realizar uma reação de síntese e se deseja saber quão eficiente esse procedimento pode ser, deve-se levar em conta a quantidade de átomos fornecida pelos reagentes de partida que estarão presentes no produto final, ou seja, se esta é uma ***reação átomo-econômica***. Sendo assim, pode-se dizer que a eficiência de uma reação não é medida simplesmente pela sua seletividade (químio-, régio-, diástero-, ou enântio-) ou pelo seu rendimento (calculado pela Equação 1), mas pela sua economia atômica.

As indústrias químicas, em grande parte de suas etapas de produção, geram uma enorme quantidade de subprodutos, sendo que estes, geralmente, são obtidos em quantidades muito maiores do que os produtos desejados. Além disso, deve-se levar em conta a utilização de volume apreciável de solventes para as fases de purificação. Desta forma, há a necessidade de criar um método para quantificar os processos sintéticos, a fim de possibilitar a escolha da melhor metodologia de produção (a mais condizente com as exigências do meio ambiente), resultando em uma mínima quantidade de rejeito.[21]

Um exemplo deste fato está representado no Esquema 1, que mostra a obtenção da metil-hidroquinona a partir da oxidação do 2-metilnaftaleno. Nesta síntese, para cada kg de metil-hidroquinona produzido são gerados 18 kg de rejeitos aromáticos e sais de cromo, ou seja, mesmo que a reação proceda com um rendimento percentual de 100%, haverá uma grande quantidade de subprodutos indesejados, pois o cromo não é incorporado no produto final e gera um resíduo sólido de difícil tratamento e/ou reciclagem. Além disso, é preciso uma grande quantidade de solvente no processo de purificação do produto desejado.[21]



Esquema 1. Oxidação do β-metilnaftaleno; um processo com baixa eficiência atômica.[21]

Quantificar os resíduos gerados, o volume de solvente e auxiliares utilizados era uma tarefa desconsiderada (ou pouca preocupação era dada a este tema) até pouco

tempo. Entretanto, esta realidade vêm se modificando gradativamente, e as indústrias, especialmente farmacêuticas, passaram a se preocupar com o grau de incorporação de átomos nos seus produtos finais.[21]

A ***economia atômica*** ou ***percentual atômico de uma reação*** (%A) vem, neste sentido, auxiliar essa quantificação, visto que a economia de átomos representa a quantidade de reagente utilizado na síntese que se encontra inserido no produto final desejado, conforme a equação estequiométrica da reação (Equação 2). Contudo, é um parâmetro de natureza teórica, que desconsidera o rendimento da reação e a utilização de solventes durante o procedimento, bem como os processos de purificação do produto.[20]

(%A) = (M.M. do produto desejado/ ΣM.M. de todas substâncias produzidas) x 100 **Eq. 2**

Esta fórmula nos permite saber quantos dos átomos iniciais foram incorporados no produto desejado, mas nem sempre é possível se calcular o peso molecular dos subprodutos de uma reação, pois muitas vezes a identificação destes é desconhecida ou de difícil determinação, tornando inviável a realização do cálculo por este método. De outra forma, pode-se realizar um cálculo semelhante, baseado na Lei de Conservação das Massas, o qual denomina-se ***percentual de economia de átomos*** (*% e.a.*)[10]. Este cálculo resulta em um valor similar ao (%A). Veja a fórmula representada na Equação 3:

(*% e.a.*) = (M.M. dos átomos utilizados/M.M. de todos os reagentes) x 100 **Eq. 3**

A Figura 1 apresenta, de forma mais clara, como o percentual atômico atua na quantificação dos átomos de reagentes que são incorporados no produto final, para reações que envolvam mais de uma etapa.[22]

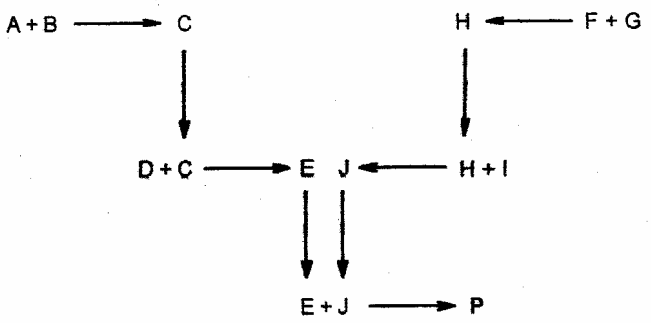


Figura 1. Esquema de quantificação da *Eficiência Atômica* em reações de síntese convergente, com formação do produto **P**.[22]

Desta forma, os produtos **C** e **H**, das primeiras etapas, se tornando reagentes na próxima, não entram na contagem de átomos convertidos em **P**, o mesmo procedimento é válido para **E** e **J,** produtos da segunda etapa, visto que estes reagem um com o outro para a formação do produto final. Podemos ver na formulação da Equação 4, a seguir, que estes reagentes intermediários não fazem parte do cálculo do *% e.a.*:[22]

(% e.a.) = [M.M. do produto **P**/Σ (M.M. de **A**, **B**, **D**, **F**,**G**,**I**)] x 100 Eq. 4

3.1.1 Reações Átomo-eficientes

São consideradas reações átomo-eficientes aquelas onde se consegue converter o máximo de átomos dos reagentes no produto final, de modo que, se resultarem subprodutos da reação, estes deverão ser água e/ou substâncias que não sejam potenciais degradantes do meio ambiente. Em geral, sínteses realizadas com um único passo reacional são mais átomo-econômicas do que as que utilizam mais etapas, visto que durante o desencadeamento das reações de múltiplas etapas está envolvido o desperdício de reagentes e a formação de rejeitos.[23,24]

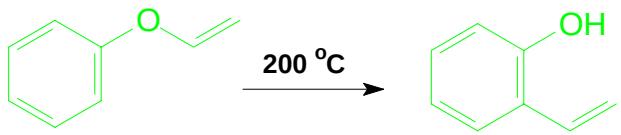
Dentre as reações orgânicas mais comuns encontramos alguns casos onde podemos aplicar o conceito de economia atômica com êxito. Assim, exemplos típicos de reações com alta eficiência atômica são: rearranjos inter- e intramoleculares; reações de adição, reações de Diels-Alder, reações envolvendo catálise e biocatálise, entre outras. Por outro lado, existem reações consideradas de baixa eficiência atômica, como substituição, eliminação, acilação de Fridel-Crafts, reações de Wittig e reações estequiométricas, de modo geral.

As reações que oferecem alta eficiência atômica são chamadas de ***reações verdes***, enquanto que reações que apresentam baixa economia de átomos são consideradas ***reações marrons***. Veremos nos esquemas mostrados a seguir a notação adotada para descrever reações em termos de eficiência e/ou economia de átomos em equações químicas: os átomos dos reagentes que são incorporados no produto desejado são descritos na cor verde enquanto que os demais são representados em marrom.[3]

Nesta monografia adotaremos tal notação, desenvolvida por Cann[10], para descrever as equações químicas em termos de economia de átomos.

3.1.2. Cálculo da Eficiência Atômica em Reações Químicas

Como podemos calcular a eficiência atômica de uma reação? Em uma reação de rearranjo, por exemplo, o que ocorre é uma mudança de conectividade dos átomos iniciais, resultando em um produto contendo os mesmos átomos, porém com uma estrutura diferente. Não há perdas desses átomos durante o processo, característica esta, importante para que uma reação possua alta eficiência atômica. A reação de Rearranjo de Claisen, representada no Esquema 2, é um típico exemplo de reação com elevada economia de átomos:[10]



1

Esquema 2. Reação de Rearranjo de Claisen.[10]

Tabela 2. Cálculo do *% e.a.* para a reação de Claisen.[10]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
1 **$C_9H_{10}O$**	**134**	**$C_9H_{10}O$**	**134**	**-----**	**0**
Total					
$C_9H_{10}O$	**134**	**$C_9H_{10}O$**	**134**	**-----**	**0**

*g/mol

Aplicando-se estes dados na Equação 3 (% *e.a*) pode-se saber quantos dos átomos dos reagentes desta reação foram convertidos no produto final:

*(% e.a.) = (M. M. dos átomos utilizados/M.M. dos reagentes) x 100 = (134/134) x 100 = **100%** .*

Como podemos ver, todos os átomos que reagiram inicialmente, foram encontrados no produto desejado, resultando em 100% de aproveitamento. Fato este, devido à reação de rearranjo não envolver adição ou perda de nenhuma espécie química, ocorrendo somente uma reestruturação da molécula inicial.

Semelhantemente, quando tomamos por exemplo uma reação de adição, a elevada conversão de átomos encontrada para reações deste tipo, em geral, é devido a adição dos reagentes ocorrer nas insaturações da molécula, deste modo, os átomos fornecidos inicialmente são admitidos integralmente no produto desejado:[10]

Esquema 3. Hidrogenação catalítica do propeno.[10]

Tabela 3. Cálculo do *% e.a.* para a reação de hidrogenação catalítica do propeno.[10]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
2 C_3H_6	**42**	C_3H_6	**42**	-----	**0**
3 H_2	**2**	H_2	**2**	-----	**0**
Total					
C_3H_8	**44**	C_3H_8	**44**	-----	**0**

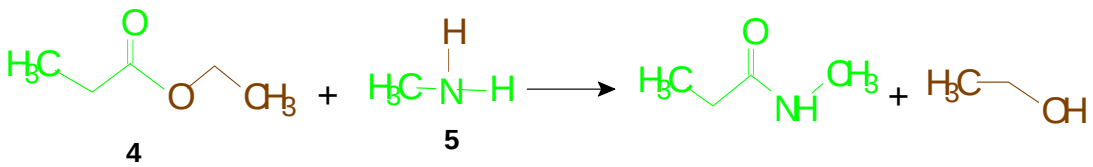
*g/mol

Aplicando-se os dados da Tabela 3 na fórmula de percentual de economia de átomos, temos:

$$(\%\ e.a.) = (44/44)\ X\ 100 = \mathbf{100\%}.$$

Como podemos ver no exemplo do Esquema 3, todos os átomos da molécula de propeno somados aos de hidrogênio podem ser encontrados na molécula de propano formada, resultando em 100% de economia de átomos. Um fato importante é a utilização do Níquel como catalisador, podendo ser reutilizado e, desta forma, não interferindo negativamente na eficiência da reação.[10]

O modelo de reação que veremos como exemplo, a seguir, é o de substituição, no entanto, este tipo de reação costuma apresentar baixa eficiência atômica, pois é um processo onde um átomo, ou grupo de átomos, é substituído por outro (átomo ou grupo de átomos) de modo que aqueles que foram substituídos acabam sobrando, ou seja, não são incluídos no produto final desejado:[10]



Esquema 4. Reação de substituição do etilpropionato com metilamina para formação de *N*- metil-propamida.[10]

Tabela 4. Cálculo do *% e.a.* para a reação de substituição do etilpropionato.[10]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
4 **$C_5H_{10}O_2$**	**102**	**C_3H_5O**	**134**	**C_2H_5O**	**45**
5 **CH_5N**	**31**	**CH_4N**	**30**	**½ H_2**	**1**
Total					
$C_6H_{15}NO_2$	**133**	**C_4H_9NO**	**87**	**C_2H_6O**	**46**

*g/mol

Calculando-se o percentual de economia atômica para esta reação temos:

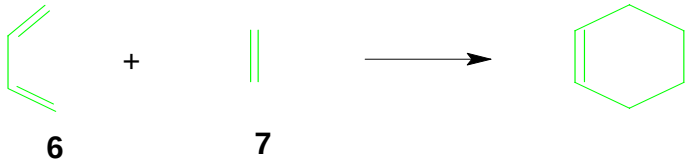
(% e.a.) =(87/133) X 100 = ***65,41%****.*

Ou ainda, podemos calcular os percentuais de economia de átomos desta (como exemplo) e das demais reações, mostradas anteriormente, pela Equação 2, comprovando que são métodos distintos pelos quais pode-se obter o mesmo resultado:

(%A) = [87/ (87 + 46 = 133)] x 100 = ***65,41%****.*

De ambas as formas se pode observar o baixo rendimento atômico desta reação devido a não incorporação de um átomo de hidrogênio da molécula de metilamina e do grupo (OCH_2CH_3) do etil propionato (destacados em marrom) no produto desejado (*N*-metil-propamida, em verde).

Um outro típico exemplo de reação que apresenta elevada eficiência atômica é o da reação de Diels-Alder, uma técnica largamente utilizada na preparação de alquenos cíclicos de seis membros na qual se obtém a total conversão dos átomos de reagentes em um único produto final, demonstrando 100% de economia atômica:[14,25]



Esquema 5. Reação de Adição de Diels-Alder.[14]

Tabela 5. Cálculo do *% e.a.* para a reação de substituição Diels-Alder.[14]

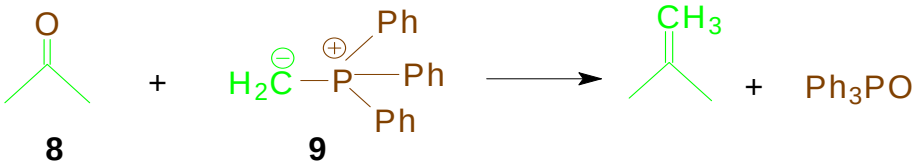
Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
6 C_4H_6	**54**	C_4H_6	**54**	-----	**0**
7 C_2H_4	**28**	C_2H_4	**28**	-----	**0**
Total					
C_6H_8	**82**	C_6H_8	**82**	-----	**0**

* g/mol

Aplicando-se o percentual de economia atômica para esta reação temos:

(% e.a.) = (82/82) X 100 = ***100%****.*

Em contraponto se tem a reação de Wittig, método importante para a síntese de alquenos, ainda que apenas 18% dos átomos iniciais sejam incorporados no produto desejado, como se pode observar no Esquema 6:[14, 25]



Esquema 6. Reação de Wittig.[14]

Tabela 6. Cálculo do *% e.a.* para a reação de Wittig.[14]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
8 C_3H_6O	**58**	C_3H_6	**42**	**O**	**16**
9 $C_{19}H_{17}P$	**216**	CH_2	**14**	$C_{18}H_{15}P$	**264**
Total					
C_6H_8	**82**	C_4H_8	**56**	$C_{18}H_{15}OP$	**278**

* g/mol

Aplicando-se estes dados no cálculo do percentual de economia de átomos temos:

$$(\%\ e.a.) = (56/314)\ X\ 100 = \mathbf{18\%}.$$

Genericamente, quando se trabalha com reações do tipo A + B $\longrightarrow$ C + D, sendo C o produto desejado e D o rejeito, este deve ser inócuo (água, por exemplo) ou conter o menor número de átomos possíveis. No entanto, reações comumente usadas, em sua grande maioria, não apresentam tais características, se fazendo necessário a busca por novas metodologias de trabalho.[5]

Em aproximados 15 anos de pesquisa (iniciada oficialmente em 1990, nos Estados Unidos, quando foi estabelecida a primeira Lei de Prevenção da Poluição) na busca de reações condizentes com a química verde, pôde-se encontrar alternativas consideráveis para a atualização de processos químicos já existentes, bem como o invento de novas técnicas.[5,26]

De um modo geral, reações estequiométricas não geram produtos átomo-eficientes, pois a adição de solventes e auxiliares no processo, geralmente empregados, acabam gerando grandes quantidades de subprodutos, partindo deste fato pesquisadores vêm investindo em estudos e implementação de reações catalíticas. Assim, a catálise tem sido vista como uma das mais importantes ferramentas para implementar a química verde, por oferecer numerosos benefícios, incluindo baixa utilização de energia, menores quantidades de matéria-prima, aumento de seletividade e diminuição do uso de processos e agentes de separação, seguindo para o menor uso de materiais tóxicos.

Catálises heterogêneas, em particular, remetem ao objetivo da química verde pela facilidade em se proceder a separação de seus produtos e catalisadores, eliminando, assim, a necessidade de separação por destilação ou extração. [5,27]

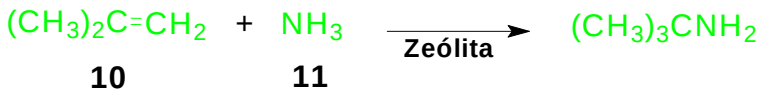
A utilização de catalisadores sólidos ácidos, como zeólitas, são exemplos de catalisadores heterogêneos que vêm se mostrado como uma tecnologia bastante promissora, já existindo processos comerciais e plantas piloto com investimentos nesta área, sendo aplicados em novas técnicas ou na substituição dos catalisadores ácidos homogêneos, apresentando a vantagem de gerar menor quantidade de rejeito e proporcionar maior seletividade, além do fato de não serem corrosivos. De modo geral, estes catalisadores, ambientalmente benignos, vêm a substituir os utilizados atualmente.[6,17]

Para um melhor entendimento, zeólitas são aluminosilicatos com muito boa definição cristalina, contendo em sua estrutura um discreto sistema poroso, de modo que as restrições estéricas dos poros e da boa definição de lugares ácidos em suas estruturas as tornam catalisadores de alta seletividade.[27]

Reações catalíticas homogêneas, por sua vez, também se destacam em termos de boa economia de átomos; as catálises promovidas por metais de transição apresentam reações com melhor rendimento e seletividade e ocorrem em condições brandas. A impropriedade deste processo se encontra na separação do produto desejado, na recuperação do catalisador e na necessidade, em muitos casos, da utilização de solventes orgânicos tornando esse método pouco utilizado pelas indústrias químicas, apesar dos benefícios apresentados.[5,28]

Sendo assim, um processo catalítico ideal deve envolver as principais vantagens da catalise homogênea (alto rendimento e seletividade, ocorrer em situações brandas e possibilidade de modular as propriedades reacionais estéricas e eletrônicas do catalisador) e da catálise heterogênea (facilidade de separação dos produtos do meio reacional e recuperação do catalisador).[5]

A seguir, temos um exemplo de como este catalisador é empregado na produção industrial. Trata-se da manufatura de *tert*-butilamina por metodologia desenvolvida pela BASF, realizada por meio de catálise com zeólitas, apresentando 100% de economia atômica:[17]



Esquema 7. Produção de *tert*-butilamina.[17]

Tabela 7. Cálculo do *% e.a.* para a reação de produção da *tert*-butilamina.[17]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	P.M.*	Fórmula	P.M.*	Fórmula	P.M.*
10 C_4H_8	**56**	C_4H_8	**56**	-----	**0**
11 NH_3	**17**	NH_3	**17**	-----	**0**
Total					
$C_4H_{11}N$	**73**	$C_4H_{11}N$	**73**	-----	**0**

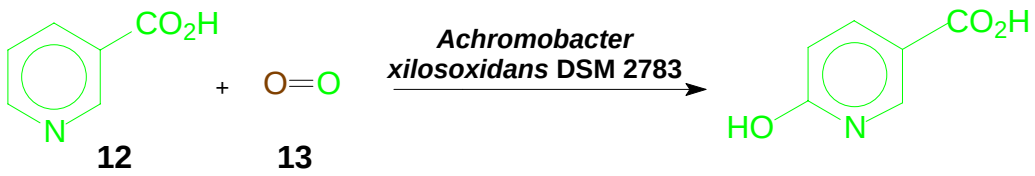
* g/mol

Calculando-se o percentual atômico desta reação temos:

(% e.a.) = (73/73) X 100 = ***100%***.

Outro importante exemplo dessas novas tecnologias para a produção química são as reações biocatalíticas, que geram inúmeras oportunidades de procedimentos reacionais, vindo a facilitar, inclusive, os processos mais antigos de modo que, em alguns casos, conversões com biocatalisadores podem alcançar químio- e regiosseletividades em um único processo, o que se torna bastante difícil de se conseguir por meios químicos, se tornando modelos significantes quando o assunto é economia de átomos.[26]

A reação de hidroxilação microbiana do anel heteroaromático, representada abaixo, é um exemplo de como a enzima *Achromobacter xilosoxidans* pode atuar na conversão biocatalitica da molécula de ácido nicotínico em ácido 2-hidróxi-nicotínico com simples adição de oxigênio, promovendo a formação do produto desejado:[26]



Esquema 8. Reação de Hidroxilação microbiana do anel heteroaromático.[26]

Tabela 8. Cálculo do *% e.a.* para a reação de hidroxilação microbiana do anel heteroaromático.[26]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
12 **$C_6H_5NO_2$**	**123**	**$C_6H_5NO_2$**	**123**	**-----**	**0**
13 **O_2**	**32**	**½ O_2**	**16**	**½ O_2**	**16**
Total **$C_6H_5NO_4$**	**155**	**$C_6H_5O_3N$**	**139**	**½ O_2**	**16**

* g/mol

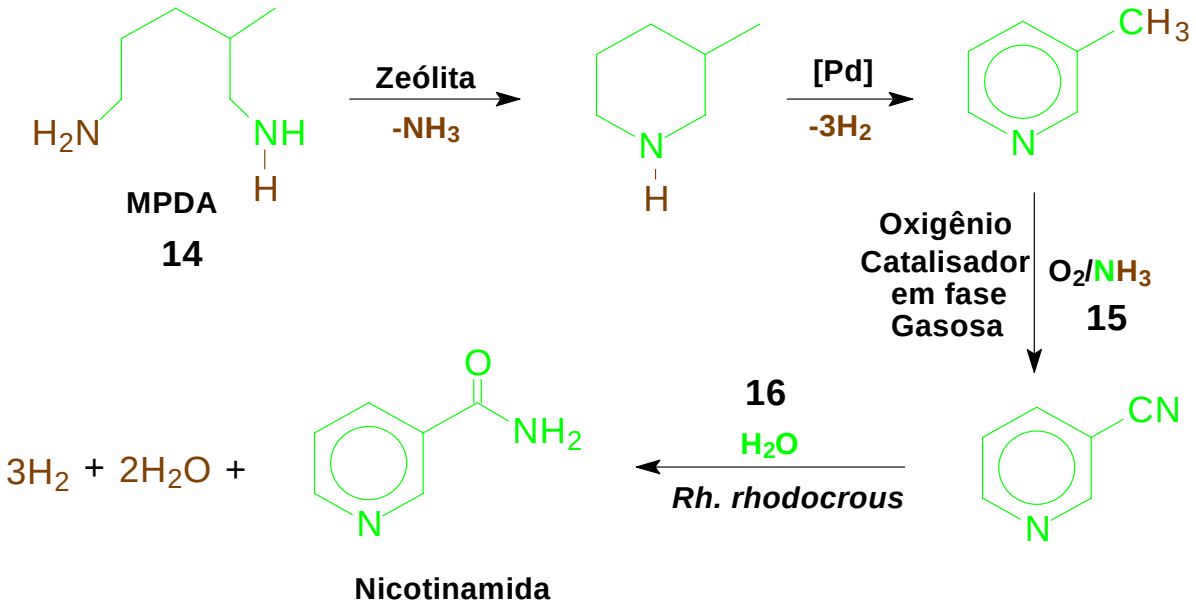
Calculando-se a eficiência atômica desta reação temos:

(% e.a.) =(139/155) X 100 = ***89,68%***.

Novas tecnologias têm sido testadas com o rompimento entre as barreiras, anteriormente existentes, relativas à distinção entre metodologias aplicadas com

catálises homogêneas, heterogêneas e biocatálises. Desta forma, os modelos encontrados com aplicação de procedimentos catalíticos mistos têm apresentado excelentes resultados.

Um exemplo dessa unificação de processos é representado por técnica desenvolvida pela Lonza, mostrada no Esquema 9, cujo objetivo é a fabricação de nicotinamida, tendo-se como reagente inicial 2-metilpentano-1,5-diamina (MPDA), produzido por hidrogenação catalítica de 2-metilglutaronitrila, um subproduto da adiponitrila produzida através da hidrocianação do butadieno. O procedimento envolve uma ciclização com a utilização de zeólita como catalisador, seguida de uma desidrogenação catalisada por paládio, amoxidação em fase gasosa de oxigênio como agente catalisador e por final ocorre uma hidrólise enzimática *(Rh. Rhodocrous)* e formação do produto nicotinamida:[26]



Esquema 9. Produção de Nicotinamida.[26]

Tabela 9. Cálculo do *% e.a.* para a reação de produção da Nicotinamida.[26]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
14 **$C_6H_{16}N_2$**	**116**	**C_6H_4N**	**90**	**NH_{12}**	**26**
15 **NH_3**	**17**	**N**	**14**	**H_3**	**3**
16 **H_2O**	**18**	**H_2O**	**18**	**-----**	**0**

Total

$C_6H_{21}N_3O$	**151**	**$C_6H_6N_2O$**	**122**	**$H_{15}N$**	**29**

* g/mol

Calculando-se a eficiência atômica desta reação temos:

(% e.a.) =(122/151) X 100 = ***81%****.*

3.2 FATOR *E*

O conceito de eficiência, para síntese orgânica, pode variar conforme o enfoque dado a cada processo; por exemplo, nos cursos de graduação em química, nas disciplinas de orgânica experimental, um método de produção de um dado produto é considerado eficiente quando se calcula o rendimento da reação e se confronta o valor encontrado com o rendimento teórico. Rendimentos acima de 90% são considerados excelentes, independentemente se, além do produto desejado, são obtidos uma série de resíduos sólidos e um grande volume de solvente orgânico volátil é empregado nas etapas de extração e purificação do produto desejado.

Contudo, quando se busca uma síntese ideal deve-se pensar em um processo que apresente:

* **100% de rendimento**: se consiga obter a quantidade esperada de produto para o processo empregado.

* **Elevada eficiência atômica**: obter 100% de conversão dos átomos iniciais, fornecidos pelos reagentes, em um único produto final, não ocorrendo a formação de resíduos.

* **Segurança**: que seja um procedimento seguro, de modo que não envolva a utilização de reagentes perigosos e a formação de produtos e/ou subprodutos tóxicos.

* **Aceitação pelos parâmetros ambientais**: que seu processo não gere riscos ao homem e ao meio ambiente.

* **Emprego de reagentes facilmente encontrados**: através da utilização de matéria-prima de fonte renovável.

* **Número mínimo de etapas**: que seja um procedimento simples, cuja obtenção do produto ocorra em uma única etapa, sempre que possível, reduzindo, assim, o consumo de energia empregada no processo.[21, 29]

A Figura 2, representa graficamente as características que um processo sintético deve possuir para ser considerado ideal.[23,24]

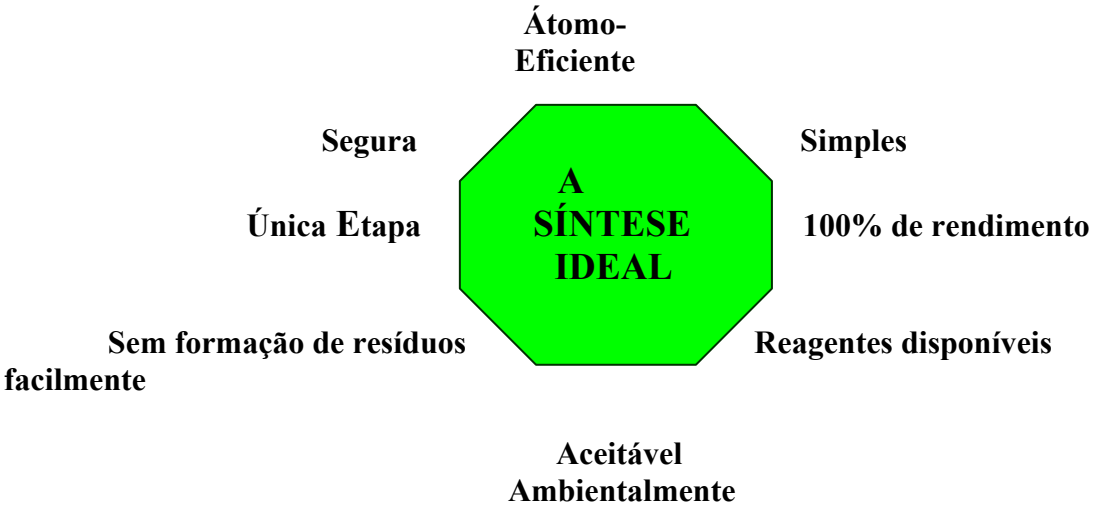


Figura 2. Características da síntese ideal.[23,24]

Mas, como se pode avaliar uma reação química a ponto de se ter certeza de que é um processo ideal? Além das características que podemos verificar sem o subsídio de cálculos, existe, como já vimos, o percentual de economia atômica (% *e.a.*), que é uma ferramenta através da qual se é capaz de se saber quão eficiente é o método a ser utilizado.

Contudo, em torno da mesma época em que Trost[18] estipulou o conceito de economia de átomos (% *e.a.*), Sheldon[19] criou o *Fator E* (Fator Ambiental, do inglês *Environmental Factor*) como um critério de avaliação para as reações químicas. A exemplo da eficiência atômica, o objetivo desta ferramenta é estimar o desempenho dos processos de manufatura, em se tratando de geração de resíduos.

Desta forma, o *fator E* é empregado na quantificação dos rejeitos formados através das reações químicas, sendo mais comumente utilizado em nível industrial, pois é um artifício que evidencia o desperdício que ocorre durante toda produção, levando em conta a totalidade dos produtos utilizados durante o processo, seja durante a reação, com a adição de solventes (exceto água) ou na purificação do produto obtido, diferentemente do percentual atômico, podendo ser aplicado em qualquer tipo de indústria química.[20,22]

O *fator E* é definido como a razão entre as soma das massas dos subprodutos e rejeitos formados e a massa do produto desejado, e pode ser calculado através da seguinte fórmula:[3]

Fator *E* = Σ das massas dos produtos secundários*/ massa do produto desejado* **Eq. 5**

*Unidade em kg

Quanto maior o valor encontrado para o *fator E*, menos ambientalmente correto é o método de produção que se deseja utilizar, pois isto indica que a quantidade de rejeito gerada, também, será maior.[30]

No entanto, esta não é uma ferramenta que se possa utilizar independentemente, pois é necessário considerar a escala dos processos a serem avaliados. De modo que para se realizar uma síntese em indústrias de refinamento de petróleo, por exemplo, o *fator E* para esse procedimento varia em torno de 0,1, podendo chegar a 100 se o mesmo for calculado para manufaturas em indústrias farmacêuticas. No entanto, se considerarmos a quantidade de produção dessas metodologias, a refinaria de petróleo realizaria uma técnica mais prejudicial ao meio ambiente do que a desempenhada pela indústria farmacêutica, visto que sua atividade industrial é bem maior quando comparada com a rotina de uma farmácia, ainda que esta gere maior quantidade de rejeitos por cada produção realizada.[30]

Na Tabela 10, podemos ver os valores que o fator *E* pode alcançar para os diferentes tipos de indústrias químicas:

Tabela 10. Dados de *fator E* para os diferentes tipos de indústrias químicas.[1]

Tipo de Indústria	Produção (Ton/ano)[a]	fator *E* (Kg de rejeito/Kg de produto desejado)[b]
Refinarias de Petróleo	**De 1 a 100 Milhões**	**Cerca de 0,1**
Química Pesada	**De 10 Mil a 1 Milhão**	**De menos de 1 a 5**
Química Fina	**De 10 a 100 Mil**	**De 5 a 50**
Química Farmacêutica	**De 10 Mil a Milhares**	**De 25 a mais de 100**

[a]A coluna central mostra a variação de produção em diferentes empresas de cada setor.
[b] Quantidade de rejeitos gerados por quilo de produto final, em diferentes setores da indústria química.

Como podemos ver nos dados apresentados na Tabela 10, as indústrias que mais produzem lixo tóxico, por produção, são as farmacêuticas e as chamadas de

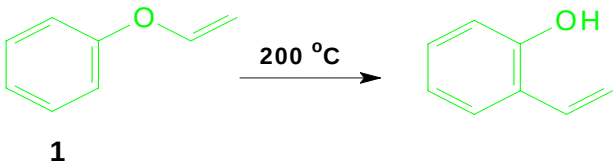
"química fina", sendo que a primeira já é denominada de "indústria de sais", devido à tamanha quantidade destes rejeitos formados em suas produções.[5]

Este fato é decorrente das técnicas ultrapassadas que as companhias farmacêuticas costumam utilizar em suas rotinas de produção, baseadas na elaboração de moléculas complexas que, geralmente, envolvem muitas etapas de processo até que sejam obtidas, o que geralmente acontece com baixíssimo rendimento, estando apenas entre os 10% de todos os produtos gerados.[1]

3.2.1. O Fator *E* em Ação

A aplicação do Fator *E* será demonstrada através do cálculo deste para os Esquemas 2 e 4, vistos anteriormente (páginas 16 e 18 respectivamente).

<u>Cálculo do Fator *E* para a Reação de Rearranjo de Claisen (Esquema 2)</u>



Esquema 2. Reação de Rearranjo de Claisen.[10]

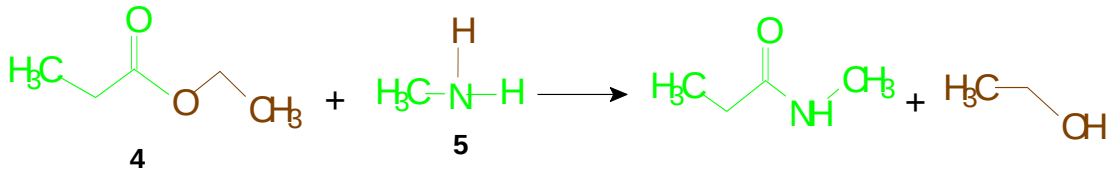
*Fator E = Σ das massas dos produtos secundários/massa do produto desejado = 0/134 = **0**.*

Com este resultado podemos ver que quando a reação apresenta 100% de eficiência atômica o valor do Fator *E* será zero, pois o percentual de eficiência atômica é inversamente proporcional ao fator *E*.

Da mesma forma, a reação de hidrogenação catalítica do propeno (Esquema 3, página 17) por ter resultado em 100% de eficiência atômica terá seu Fator *E* igual a zero.

Esquema 3. Hidrogenação catalítica do propeno.[10]

Cálculo do Fator *E* para a Reação de substituição do etil propionato com metilamina (Esquema 4)



Esquema 4. Reação de substituição do etilpropionato com metilamina para formação de *N*- metil-propamida.[10]

Fator E = 46/87= ***0,53***.

Observando-se os resultados pode-se dizer que quanto menos átomo-econômica for uma dada reação maior será a quantidade de rejeitos produzidos e sendo assim, maior será o valor do Fator *E*, pois, como já vimos, o Esquema 4 apresentou um baixo percentual de economia de átomos (65,41%).

No entanto, se aplicarmos estes valores na Tabela 10 (página 28), veremos que o Fator *E* determinado para esta reação não se encontra entre os índices de produção de rejeitos mais elevados, estando entre o primeiro e o segundo item tabelados. Assim, para que a utilização desse procedimento reacional deixe de ser viável, ainda que possua baixo percentual de eficiência atômica, teria-se que levar em conta a freqüência com que esse procedimento é realizado e o montante de rejeitos que essa Constancia traria, para que se avalie os seus efeitos.[30]

3.3. OUTRAS FERRAMENTAS PARA AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE DE PROCESSOS QUÍMICOS

Além da **Economia de Átomos** e do **Fator *E***, há vários outros instrumentos que foram desenvolvidos com o objetivo de medir o grau de sustentabilidade de uma reação ou de um processo da indústria química. Faremos a seguir uma breve discussão sobre estas ferramentas.

3.3.1 Quociente Ambiental (*QA*) e o Fator *Q*

Com o objetivo de qualificar o impacto ambiental que os rejeitos gerados em um processo químico podem causar com o seu tratamento e/ou descarte no meio

ambiente, Roger Sheldon[18] criou o chamado '***Quociente Ambiental***' (*QA*), enfatizando que mais importante do que a quantidade de resíduo que está sendo formada é o mal que este estará causando a natureza quando desprezado.

Desta forma, *Q.A* pode ser calculado pela multiplicação do Fator *E* por um Fator *Q*, também conhecido como "*unfriendliness quotient*" (quociente de impacto ambiental):[26]

$$Q.A = \text{Fator } E \text{ x Fator } Q \qquad \text{Eq. 6}$$

O Fator *Q* assume valores arbitrários conforme o grau de toxidade dos resíduos formados, por exemplo, para rejeitos como NaCl, menos ofensivo à natureza, *Q* apresentaria valor 1, enquanto que para sais de metais pesados, dependendo da toxicidade, poderia variar de 100-1000.[26]

Ainda que o fator *Q* seja apenas um parâmetro para que se escolha o melhor método de produção (menos poluente), em alguns casos, se torna difícil calcular o quociente ambiental (*Q.A*), pois não se conhece o valor atribuído ao Fator *Q* para alguns dos subprodutos formados durante o procedimento de uma dada reação.[20]

3.3.2 Rendimento de Massa Efetivo (*RME*)

RME (do inglês *Effective mass yield*) é definido como o percentual de massa que se obtém no produto desejado em relação a todos os reagentes de elevada toxidez que foram utilizados na manufatura do produto. Seu cálculo é representado da seguinte forma:[22]

$$(\%RME) = (\text{Massa de produto desejado}/\text{Massa de reagentes tóxicos}) \times 100 \qquad \text{Eq. 7}$$

Este método foi criado por Hudlicky[29] com o intuito de definir a proporção de massa final (produto desejado) formada a partir de reagentes não tóxicos, visto que a toxicidade dos reagentes muitas vezes não são levadas em conta quando o rendimento do produto final de uma rota sintética é apreciável. Neste sentido, enquanto este artifício criado por Hudlicky[29] intenta para aferir a benignidade de um procedimento, os reagentes e métodos que normalmente são empregados nos laboratórios químicos, de uma forma geral, são materiais e técnicas tão complexas que controvertem, justamente, ao contrário, de modo que passa-se a verificar a toxicidade do processo.

Sendo assim, o cálculo de *RME* não considera os reagentes benignos em sua avaliação, pois estes serão computados na maximização do valor de *RME* de cada processo avaliado. [22,29]

A determinação do cálculo de *RME* tem o objetivo de mostrar não só a quantidade mássica de reagentes iniciais que terminaram no produto final de uma dada reação, mas também a quantidade de reagentes, solventes e auxiliares utilizados, que não contribuíram para a formação de subprodutos. Por esse motivo, pode-se dizer que o *RME* é a ferramenta mais precisa quando se deseja avaliar o percentual da massa total de materiais usados na manufatura de produtos químicos.[29]

3.3.3 Mais doze princípios da química verde

Ainda que os 12 princípios da química verde, citados inicialmente, sejam os mais comumente conhecidos, outros 12 foram propostos mais tarde por Winterton[31], de modo que estes pudessem vir a complementar os de Anastas[7] visando dar uma idéia do "quão verde" pode ser considerada uma transformação química. Funcionando, assim, como mais uma ferramenta que pode ser utilizada na avaliação do processo de produção que se deseja utilizar.

Seguem os 12 princípios adicionais:[31]

1. Identificar e, se possível, quantificar os subprodutos. A separação e o descarte dos subprodutos pode ser um processo muito caro, podendo ser um fator determinante no custo final do processo e/ou do produto.

2. Informar conversões, seletividades e produtividades. Em muitos casos, um produto pode ser obtido com alto rendimento, porém o processo de produção, como um todo, é muito ineficiente e altamente "sujo" (forma muitos resíduos). É preciso que se leve em conta a eventual necessidade de adição de co-reagentes estequiométricos para a produção, a formação de co-produtos e se haverá, ainda, a necessidade de posterior tratamento para reciclagem ou descarte dos mesmos. Desta forma, os métodos escolhidos devem incluir em seus requisitos: taxas de conversão, seletividade, e produtividade (devem ter alta eficiência atômica).

3. Estabelecer o balanço de massa para todo o processo. Todos os materiais utilizados (reagentes, solventes e auxiliares) na produção e separação do produto desejado, devem ser identificados, quantificados e considerados.

4. Quantificar as perdas de catalisadores e solventes. Medir a concentração de catalisador e solvente, por volume, no rejeito sólido, líquido ou gasoso é uma maneira mais eficaz para estimar as perdas destes do que simplesmente pesar o catalisador ou solvente recuperados ao final do processo.

5. Investigar a termoquímica básica para identificar processos exotérmicos potencialmente perigosos. Uma reação exotérmica realizada em uma pequena escala de laboratório pode ser perfeitamente segura; no entanto, se considerarmos grandes quantidades, reações com grande liberação de calor podem se tornar um problema que deve ser previamente evitado.

6. Prever limitações de transferência de massa e energia. Verificar se os reagentes utilizados possuem requisitos compatíveis para produção em grande escala, como velocidade de agitação, dispersão de gás e contato sólido-líquido.

7. Consultar um engenheiro químico ou de processos. É importante a opinião de um profissional envolvido com *scale up* sobre a reação que se quer fazer. Consultar literatura, identificar e entender prováveis restrições do processo químico desejado são fatores importantes para uma produção segura.

8. Considerar os efeitos do processo como um todo na hora de escolher a química a ser utilizada. Para a realização de um bom processo de produção em grande escala é necessário que se observem alguns fatores que fazem parte dos processos a serem escolhidos, como: matéria-prima, reagentes, separação de subprodutos, pureza e purificação, energia e utilização dos equipamentos, recuperação de catalisadores e solventes, bem como o descarte de rejeitos para as reações que se deseja fazer.

9. Ajudar a desenvolver e aplicar medidas de sustentabilidade. Deve-se procurar avaliar a sustentabilidade do processo a ser utilizado. Para isso, parâmetros de medida como os discutidos neste item podem ser empregados, ou ainda novos podem ser desenvolvidos.

10. Quantificar e minimizar o uso de água, energia e outros agentes auxiliares. No laboratório, em geral não são considerados o uso de água (para resfriamento ou extração), eletricidade ou gases inertes. Entretanto, em escalas maiores, estes e outros auxiliares para o processo de fabricação podem ter emissões significantes.

11. Reconhecer onde a segurança do operador e a minimização de rejeitos são incompatíveis. Por exemplo, a reação de oxidação parcial de hidrocarbonetos com O_2 pode ser uma reação explosiva.

12. Monitorar, relatar e minimizar todo resíduo emitido ao ar, água e na forma de sólidos, tanto em experimentos individuais como de todo o laboratório. A aplicação deste princípio não garante que os processos da química verde sejam desenvolvidos. Mesmo assim, é uma esperança de que seus ideais sejam atingidos. Deve-se ter em mente, entretanto, o fato de que há uma série de outras questões tecnológicas, além da química que interferem na eficiência de um processo químico.

3.3.4 Ferramenta de Avaliação Ambiental para Síntese Orgânica (*EATOS*)

A *EATOS (do inglês Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses)* é uma ferramenta muito importante quando usada diretamente em laboratório de síntese orgânica, pois é um artifício simples que nos permite avaliar um procedimento químico em termos deste ser ou não prejudicial ao meio ambiente, bem como o grau de toxicidade dos reagentes e subprodutos desta reação, antes mesmo de se proceder à técnica, facilitando, assim, a escolha da melhor metodologia de produção.

O potencial de impacto ambiental do processo é estimado pela aplicação dos dados de cada componente inicial da reação e de cada componente de rejeito formado, considerando o índice de massa S^{-1} como medida, veja a Equação 8, para a massa de todos materiais de partida que serão utilizados na síntese, incluindo solventes, catalisadores, auxiliares e reagentes empregados na purificação do produto desejado:[32]

Índice de Massa S^{-1} = Σ Reagentes iniciais*/Produto desejado* **Eq. 8**

* unidade em kg

O *fator E* (calculado através da Equação 5 – página 24) da reação também é incluso na avaliação do processo.

No entanto, quando se deseja avaliar o impacto ambiental não de uma reação, mas de uma única substância, pode-se utilizar um método simples de avaliação denominado *Potencial Especifico de Impacto Ambiental* [PEI kg^{-1}] $Q_{entrada}$ e Q_{saida} para cada matéria-prima de alimentação e para cada componente do rejeito, respectivamente, utilizando-se da *EATOS* como ferramenta. De modo que, componentes que não apresentarem nenhum risco ambiental, resultarão em um valor de $Q_{entrada}$ (Quociente ambiental dos reagentes utilizados) = Q_{saida} (Quociente ambiental do produto formado)

= 1PEI kg^{-1}, de modo que conforme aumentar o impacto ambiental do componente avaliado o valor de PEI kg^{-1} pode chegar até 10. Este processo é semelhante ao fator *QA,* visto anteriormente.[31]

A Ferramenta de Avaliação Ambiental para Síntese Orgânica (*EATOS*) se encontra disponível no site: http://www.chemie.uni-oldenburg.de/oc/metzger/eatos/, para *download*.[33]

4. APLICAÇÃO DO SEGUNDO PRINCÍPIO DA QUÍMICA VERDE NA PESQUISA, INDÚSTRIA E NO ENSINO DE QUÍMICA

4. APLICAÇÃO DO SEGUNDO PRINCIPIO DA QUÍMICA VERDE NA PESQUISA, INDÚSTRIA E NO ENSINO DE QUÍMICA

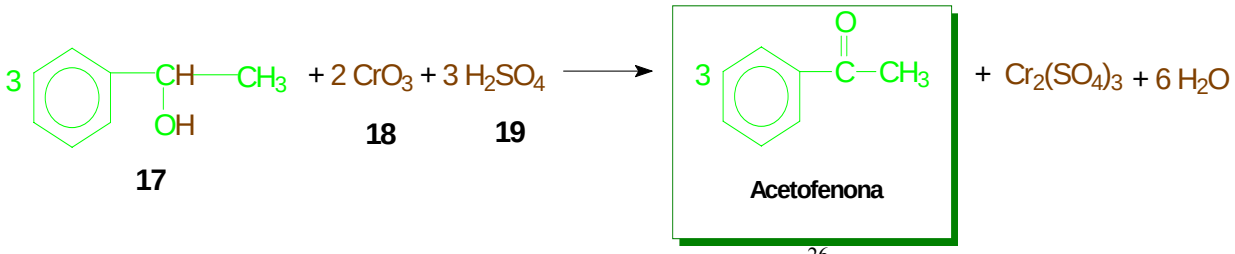
Para elaboração desta monografia, foram consultadas dezenas de artigos envolvendo as chamadas "reações verdes", ou seja, aquelas que apresentam uma elevada eficiência atômica. Mostraremos neste Capítulo alguns exemplos ilustrativos que indicam como os três setores (indústrias químicas, grupos de pesquisa e cursos de graduação), vêm implementando a filosofia da química verde em suas atividades. Mais especificamente, elegemos exemplos de reações com alta eficiência atômica que foram (ou poderão ser) utilizadas em diferentes processos industriais como alternativas mais limpas aos processos atualmente em uso.

4.1. PESQUISA

Pesquisadores na busca por metodologias "mais verdes" têm alcançado consideráveis êxitos em suas empreitadas, de modo que muitas de suas descobertas e/ou adaptações realizadas sob metodologias mais antigas, já podem ser encontradas nas rotinas industriais química, apresentando comprovadas vantagens, no que tange à alta eficiência atômica. Vejamos um exemplo a seguir:

4.1.1 Comparação entre as reações de oxidação alcoólica por meio de processos estequiométrico e catalítico[26]

A reação mostrada no Esquema 10, representa o usual processo de oxidação do álcool metil-benzílico para a formação da acetofenona, um composto muito utilizado na fabricação de perfumes e na indústria farmacêutica. No entanto, sua produção por este método gera uma grande quantidade de sais inorgânicos, altamente poluidores:



Esquema 10. Oxidação alcoólica por método estequiométrico.[26]

Tabela 11. Cálculo do *% e.a.* para a reação estequiométrica de oxidação alcoólica.[26]

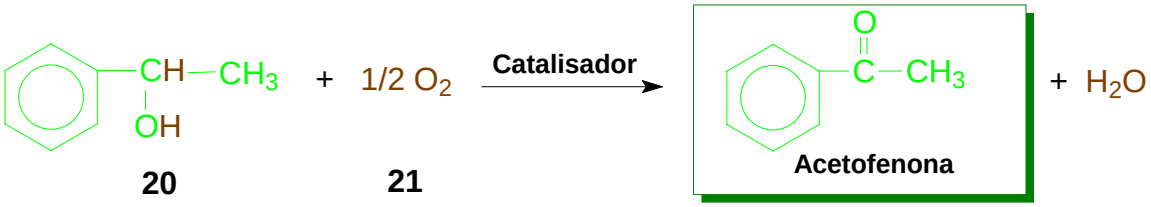
Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
17 **$3(C_8H_{10}O)$**	**366**	**$3(C_8H_8O)$**	**360**	**$3H_2$**	**6**
18 **$2(CrO_3)$**	**200**	**-----**	**0**	**$Cr_2(SO_4)_3$**	**200**
19 **$3(H_2SO_4)$**	**294**	**-----**	**0**	**$3(H_2SO_4)$**	**294**
Total		Acetofenona		Subproduto	
$C_{24}H_{36}Cr_2S_3O_{21}$	**860**	**$C_{24}H_{24}O_3$**	**360**	**$H_{12}Cr_2S_3O_{18}$**	**500**

* g/mol

Calculando-se o percentual de economia de átomos para esta reação temos:

(% e.a.) =(360/860) X 100 = ***42%****.*

Já a reação catalítica para a produção da acetofenona é um caminho alternativo, ocorrendo através da oxidação do álcool metil-benzílico. Neste caso o subproduto formado com o processo é apenas água e o rendimento da reação, em termos de eficiência atômica, teve um aumento de 48%, ou seja, só o acréscimo já representa bem mais do que era produzido com a rota usual:[26]



Esquema 11. Oxidação alcoólica via processo catalítico.[26]

Tabela 12. Cálculo da *% e.a.* para a reação catalítica de oxidação alcoólica.[26]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
20 **$C_8H_{10}O$**	**122**	**C_8H_8O**	**120**	**H_2**	**2**
21 **½ O_2**	**16**	**-----**	**0**	**½ O_2**	**16**
Total		Acetofenona		Subproduto	

$C_8H_{10}O_2$	**138**	**C_8H_8O**	**120**	**H_2O**	**18**

* g/mol

Calculando-se o percentual de economia atômica da reação tem-se:

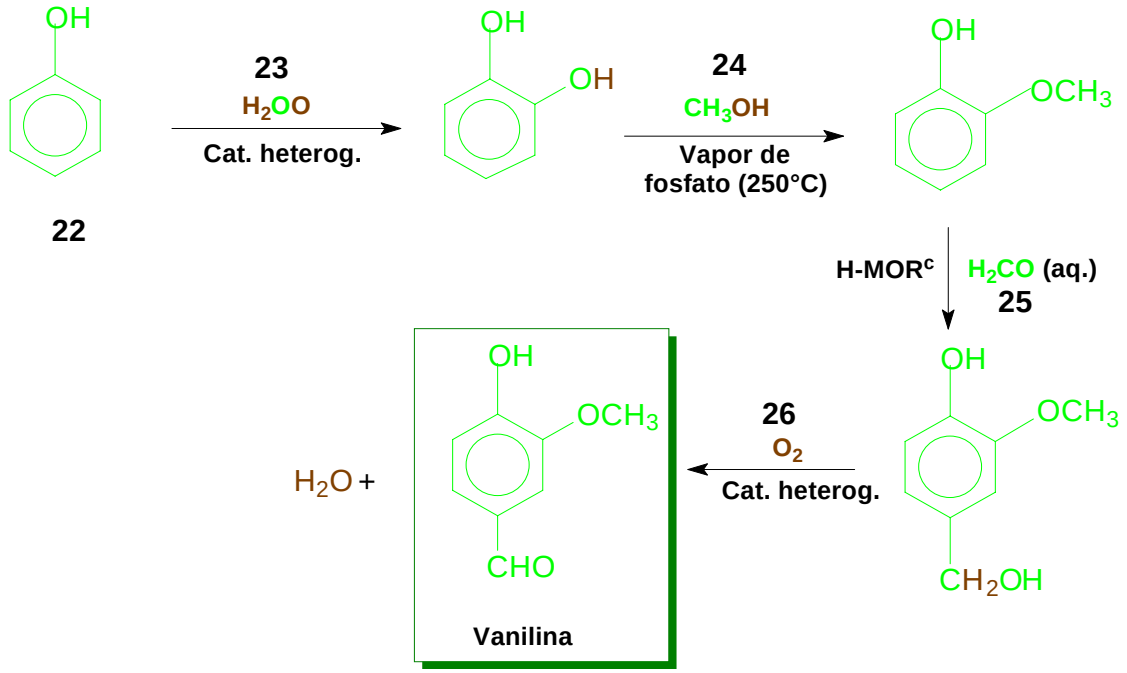
(% e.a.) = (120/138) X 100 = ***87%****.*

4.2 INDÚSTRIA

Grandes indústrias, cada vez mais, vêm se engajando em obter processos mais verdes em substituição das metodologias altamente poluentes, comumente, utilizadas em seus processos de produção. Muitas destas desenvolveram métodos surpreendentemente melhores, conseguindo conciliar menor custo de produção com maior rendimento e alta eficiência atômica. Alguns destes excelentes exemplos serão mostrados a seguir.

4.2.1 Processo de produção da vanilina desenvolvido pela Empresa Rhône-Poulenc[26]

A vanilina (ou 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído) é um produto extremamente apreciado pelas indústrias alimentícias, sendo usada como aromatizante, atribuindo aos alimentos o sabor de baunilha, sendo, também, um importante flavorizante em alimentos e bebidas. Sua importância abrange, inclusive, as indústrias farmacêuticas por possuir propriedades como prevenção de doenças, ser antimutagênica, antioxidante, conservante e antimicrobiana. Apesar de tantas aplicações, sua obtenção ocorre através de processos extremamente caros, com isso, a empresa Rhône-Poulenc (grupo farmacêutico da França) em suas pesquisas conseguiu desenvolver um processo que gera em torno de 75% de vanilina e restando como subproduto apenas água. Veja o esquema 12:[26,34]



Esquema 12. Síntese da Vanilina.[26]

Tabela 13. Cálculo da *% e.a.* para a reação de produção da vanilina.[26]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
22 **C_6H_6O**	**94**	**C_6H_6O**	**94**	**-----**	**0**
23 **H_2O_2**	**34**	**½ O_2**	**16**	**H_2O**	**18**
24 **CH_3OH**	**32**	**CH_3**	**15**	**OH**	**17**
25 **H_2CO**	**30**	**H_2CO**	**30**	**-----**	**0**
26 **½ O_2**	**16**	**-----**	**0**	**½ O_2**	**16**
Total		Vanilina		Subproduto	
$C_8H_{14}O_6$	**206**	**$C_8H_{11}O_3$**	**155**	**H_3O_3**	**51**

* g/mol

O percentual de economia de átomos para esta reação é:

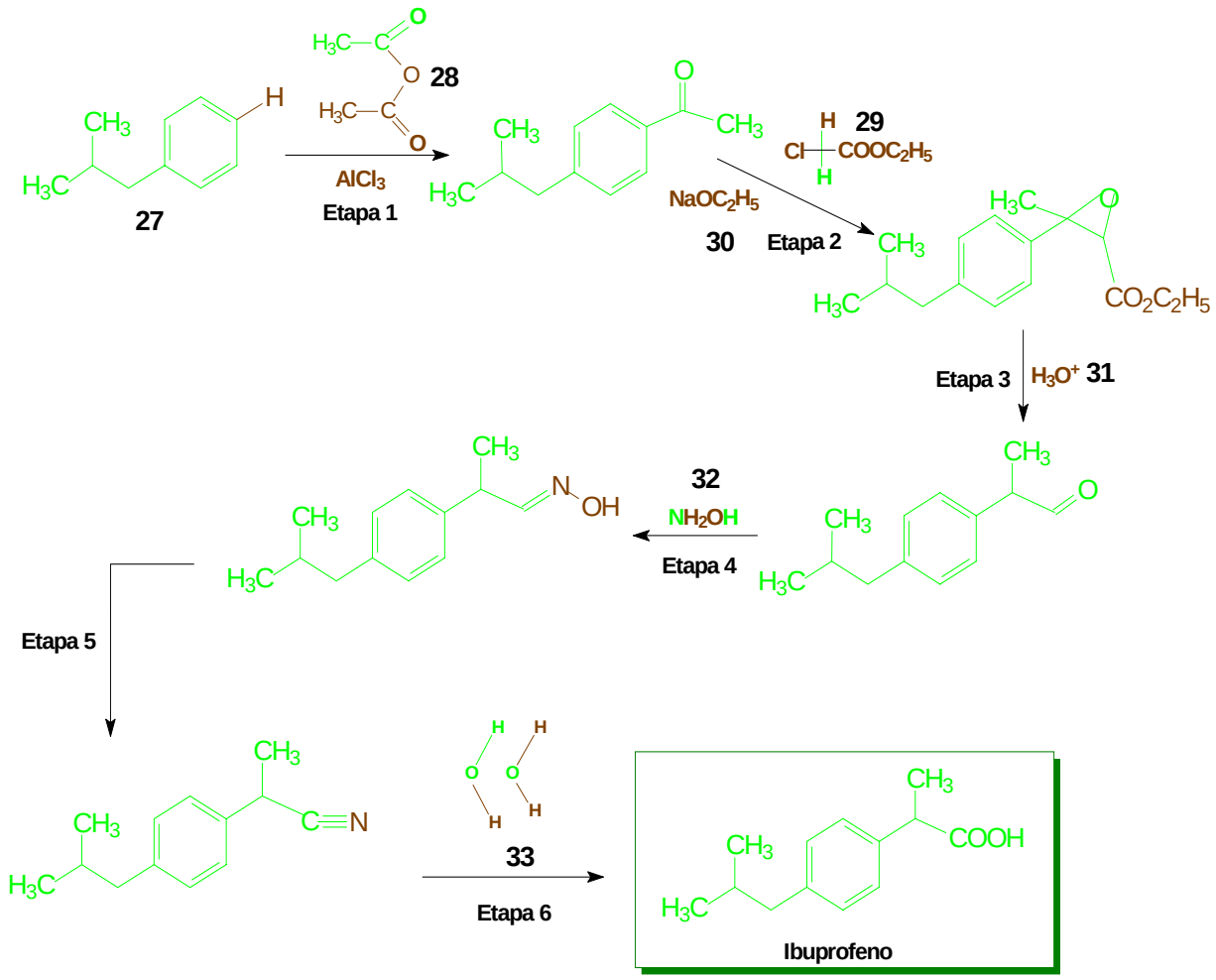
$$(\%\ e.a) = (155/206)\ X\ 100 = 75\%.$$

[c] Tipo de zeólita: Mordenite em um processo de dealuminação com HCl, (sintetizado, [I] Si/Al_2=10 e [II] Si/Al_2=18).

4.2.2 Síntese do Ibuprofeno

O Ácido 2-[4-(2-metilpropil)fenil]propanóico, conhecido como ibuprofeno é um composto farmacêutico bastante utilizado no tratamento sintomático da dor e nos casos inflamatórios. Sua síntese tradicional era desenvolvida pela Companhia Boots (Indústria farmacêutica da Inglaterra) que teve sua patente expirada, desta forma, outras empresas iniciaram a produção do ibuprofeno através de rotas alternativas, que veremos adiante.

A seguir veremos o processo sintético do ibuprofeno através do método desenvolvido pela Companhia Boots, considerada uma síntese marrom, por ser um processo que necessita de seis passos de reações, utilizando uma grande quantidade de solvente, reagentes corrosivos e quantidades estequiométricas de materiais e pelo seu baixo percentual atômico:[10]



Esquema 13. Síntese "marrom" do ibuprofeno.[10]

Tabela 14. Cálculo da *% e.a.* para a síntese "marrom" do ibuprofeno.[10]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
27 **$C_{10}H_{14}$**	**134**	**$C_{10}H_{13}$**	**133**	**H**	**1**
28 **$C_4H_6O_3$**	**102**	**C_2H_3**	**27**	**$C_2H_3O_2$**	**75**
29 **$C_4H_7ClO_2$**	**122,5**	**CH**	**13**	**$C_3H_6ClO_2$**	**109,5**
30 **C_2H_5ONa**	**68**	-----	**0**	**C_2H_5ONa**	**68**
31 **H_3O**	**19**	-----	**0**	**H_3O**	**19**
32 **NH_3O**	**33**	-----	**0**	**NH_3**	**33**
33 **H_4O_2**	**36**	**HO_2**	**33**	**H_3**	**3**
Total		Ibuprofeno		Subproduto	
$C_{20}H_{42}NO_{10}ClNa$	**514,5**	**$C_{13}H_{18}O_2$**	**206**	**$C_7H_{24}NO_8ClNa$**	**308,5**

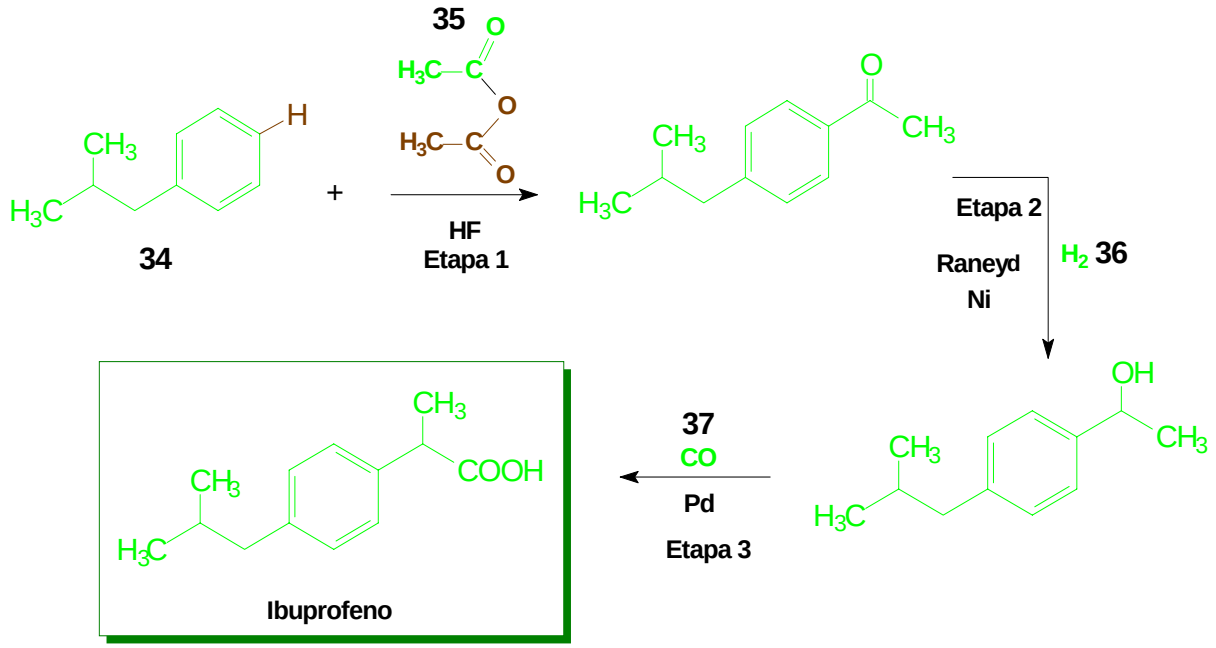
* g/mol

Calculando-se o percentual de eficiência atômica e fator *E* desta reação temos, respectivamente:

(% e.a.) =(206/514,5) X 100 = ***40%.***

A síntese "verde" para produção do ibuprofeno vem sendo utilizada pela Companhia BHC (junção das Empresas BASF e Hoeschst Celanese) desde 1991, apresentando a vantagem de produzir aproximadamente 25% a mais de produto com relação à síntese antiga, ocorrendo em apenas três etapas via um processo catalítico, onde o catalisador (HF) pode ser reciclado e reutilizado, o que dispensa o uso de solventes para purificação do produto final.[26,10]

O desenvolvimento deste processo rendeu a BHC o premio da *Presidential Green Chemistry* Challenge Award, comentado anteriormente, em 1997, na categoria industrial.Veja o procedimento no Esquema 14:[10]



Esquema 14. Síntese "verde" do ibuprofeno.[10]

Tabela 15. Cálculo da *% e.a.* para a síntese "verde" do ibuprofeno.[10]

Reagentes		Utilizados		Não utilizados	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
34 $C_{10}H_{14}$	**134**	$C_{10}H_{13}$	**133**	**H**	**1**
35 $C_4H_6O_3$	**102**	C_2H_3O	**43**	$C_2H_3O_2$	**59**
36 H_2	**2**	H_2	**2**	**-----**	**0**
37 **CO**	**28**	**CO**	**28**	**-----**	**0**
Total		Ibuprofeno		Subproduto	
$C_{15}H_{22}O_4$	**266**	$C_{13}H_{18}O_2$	**206**	$C_2H_4O_2$	**60**

* g/mol

O percentual de economia de átomos para esta reação é de:

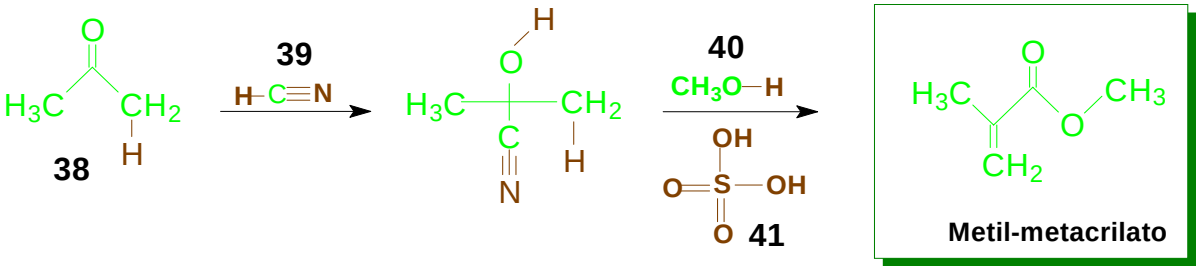
$$(\%\ e.a.) = (206/266)\ X\ 100 = \mathbf{77{,}44\%}.$$

[d] Liga de Raney (Niquel+Aluminio), usado como catalisador.

4.2.3 Síntese do metil-metacrilato[10]

O metilmetacrilato (MMA) é um monômero cujo seu polímero é uma resina empregada na cimentação óssea medicinal, reparos de próteses e aparelhos ortodônticos, confecção de lentes de contato, entre outros.

O método mais antigo de obtenção deste monômero, utilizado para a produção do polímero, conhecido como Pexiglas e Lucite, era realizado com a adição de hidrogeno cianeto e ácido sulfúrico, obtendo-se apenas 47% de eficiência atômica. Veja o procedimento no Esquema 15:[10]



Esquema 15. Síntese "marrom" do metil-metacrilato.[10]

Tabela 16. Cálculo da *% e.a.* para a síntese convencional do metil-metacrilato.[10]

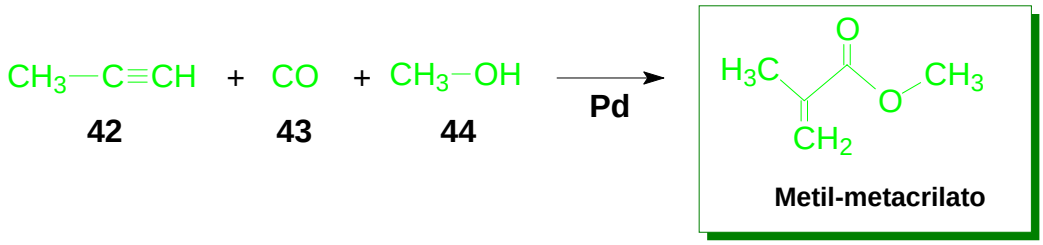
Reagentes		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
38 **C_3H_6O**	**58**	**C_3H_5O**	**57**	**½ H_2**	**1**
39 **CHN**	**27**	**C**	**12**	**HN**	**15**
40 **CH_3OH**	**32**	**CH_2OH**	**31**	**½ H_2**	**1**
41 **H_2SO_4**	**98**	**-----**	**0**	**H_2SO_4**	**98**
Total		Metil-metacrilato		Subproduto	
$C_5H_{13}SNO_6$	**215**	**$C_5H_8O_2$**	**100**	**H_5NSO_4**	**115**

* g/mol

Calculando- se o percentual de economia de átomos para esta reação temos:

$$(\%\ e.a.) = (100/215)\ X\ 100 = 47\%.$$

A síntese do metil-metacrilato realizada através da técnica desenvolvida pelo grupo de pesquisa da Shell, disposta no Esquema 16, ocorre através do emprego de paládio como catalisador, resultando em 100% de economia de átomos:[10]



Esquema 16. Síntese "verde" do metil-metacrilato.[10]

Tabela 17. Cálculo da *% e.a.* para a nova síntese do metil-metacrilato.[10]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
42 **C_3H_4**	**40**	**C_3H_4**	**40**	**-----**	**0**
43 **CO**	**28**	**CO**	**28**	**-----**	**0**
44 **CH_3OH**	**32**	**CH_3OH**	**32**	**-----**	**0**
Total		Metil-metacrilato		Subproduto	
$C_5H_8O_2$	**100**	**$C_5H_8O_2$**	**100**	**-----**	**0**

* g/mol

Calculando- se o percentual de economia de átomos para esta reação temos:

$$(\%\ e.a.) = (100/100)\ X\ 100 = \mathbf{100\%}.$$

4.3. ENSINO

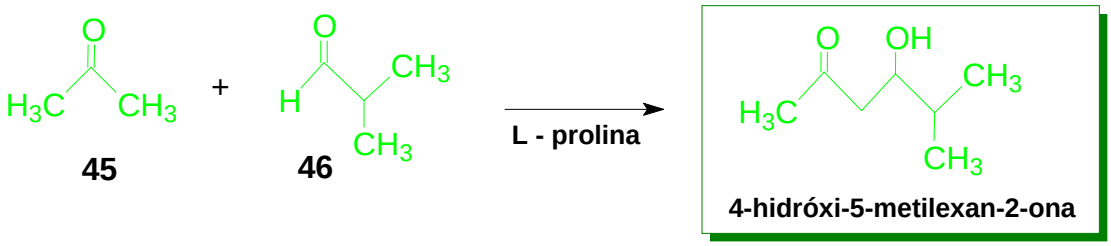
A necessidade da implementação de uma química mais limpa a fim de proteger o meio ambiente das agressões causadas pela desmedida produção de rejeitos é um fato já mundialmente difundido. No entanto, é importante que essa "idéia" seja colocada em prática, não só pelas indústrias de manufatura que, como já vimos, tem sido feito, mas por estudantes de graduação, para que estes possam desenvolver uma consciência critica em torno de suas práticas laboratoriais e sejam incentivados a desenvolverem novos métodos menos poluentes.

Neste sentido, serão mostrados alguns exemplos de como esse assunto tem sido abordado nos cursos de graduação no Brasil e no exterior, mais especificamente no que se refere a reações mais econômicas em termos de incorporação dos átomos dos reagentes no produto final.

4.3.1 Reação de condensação aldólica entre acetona e isobutiraldeído através de catálise básica com prolina[35]

Reações de condensação aldólica são comumente apresentadas logo no início da graduação dos estudantes de química de inúmeras instituições de ensino; sendo um bom começo explicar como essa reação pode ser feita baseando-se nos princípios da química verde.

O exemplo que segue no Esquema 17 representa uma reação de condensação aldólica entre acetona e isobutiraldeido realizada em aulas práticas de graduação da Universidade de Millikin (EUA). O processo apresenta uma série de fatores que vão ao encontro de sínteses mais "verdes": A técnica é realizada em condições ambientes de temperatura e pressão e não requer nenhuma condição de purificação de rejeitos formados nem libera gases tóxicos ao meio ambiente. O catalisador utilizado é obtido através de recursos renováveis, é biodegradável e solúvel em água, o que facilita a sua remoção da mistura reacional, além de ser encontrado em outras formas enantioméricas. De um modo geral, reações de condensação por seguirem um mecanismo de adição, geram produtos com alto rendimento átomo-econômico:[35]



Esquema 17. Obtenção da 4-hidróxi-5-metilexan-2-ona.[35]

Tabela 18. Cálculo da *% e.a.* para a reação de condensação aldólica proposta.[35]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
45 C_3H_6O	**58**	C_3H_6O	**58**	-----	**0**
46 C_4H_8O	**72**	C_4H_8O	**72**	-----	**0**
Total		4-hidróxi-5-metilexan-2-ona		Subproduto	

$C_7H_{14}O_2$	**130**	**$C_7H_{14}O_2$**	**130**	**-----**	**0**

* g/mol

Calculando- se o percentual de economia de átomos para esta reação temos:

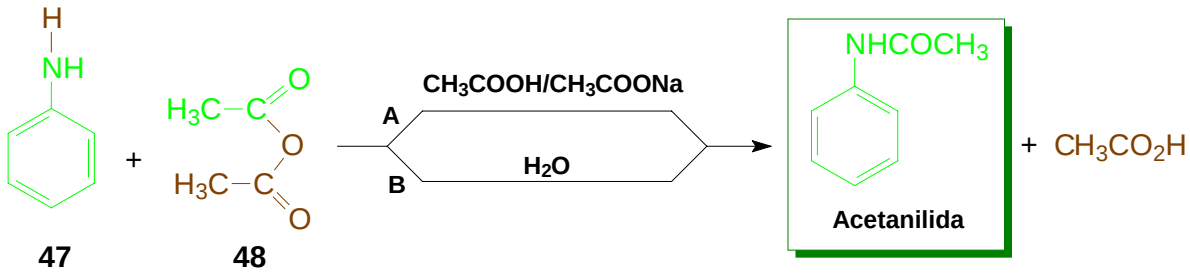
(% e.a.) = (130/130) X 100 = ***100%****.*

As técnicas que veremos a seguir foram desenvolvidas durante a disciplina de Química Orgânica Experimental II na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com o objetivo de que os alunos observem os procedimentos utilizados nas aulas práticas de química e desenvolvam um senso crítico para avaliar quais os melhores métodos que podem ser utilizados para a obtenção de um produto desejado, seguindo os passos da química verde.

4.3.2 Preparação de Acetanilida

Um método comumente usado na preparação de acetanilida é realizado a partir da acetilação de anilina, usando como agente acilante, anidrido acético enquanto que um tampão de ácido acético/acetato de sódio é utilizado para fins de minimizar a diacetilação da anilina. No entanto, estudos mostram que o produto desta diacetilação da anilina é fortemente decomposto em presença de água, fornecendo acetanilida e ácido acético, este servirá para manter o pH da mistura reacional ácido de modo que ocorra a protonação parcial da anilina.[20]

As duas rotas sintéticas apresentadas para esse composto resultam na obtenção dos mesmos produtos e devido a este fato, o cálculo de percentual atômico para ambas as rotas dará o mesmo valor, o diferencial entre os processos está no cálculo do fator *E,* que leva em consideração todos os reagentes iniciais que não foram utilizados, no caso da rota A, em que o acetato de sódio e o ácido acético são os solventes empregados, estes entram no cálculo do fator *E*, tornando esta uma síntese mais prejudicial do que a proposta pela rota B em que o solvente empregado é a água. Veja as rotas representadas no Esquema 18:[20]



Esquema 18. Síntese da acetanilida por rotas alternativas A e B.[20]

Tabela 19. Cálculo da *% e.a.* para a síntese da acetanilida através das rotas A e B.[20]

Reagente		Utilizado		Não utilizado	
Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*	Fórmula	M.M.*
47 **C_6H_7N**	**93**	**C_6H_6N**	**92**	**½ H_2**	**1**
48 **$C_4H_6O_3$**	**102**	**C_2H_3O**	**43**	**$C_2H_3O_2$**	**59**
Total		Acetanilida		Subproduto	
$C_{10}H_{13}NO_3$	**195**	**C_8H_9NO**	**135**	**$C_2H_4O_2$**	**60**

*g/mol

Rota A:

(% e.a.) = (135/195) X 100 = ***69%****.*

Rota B:

(% e.a.) = (135/195) X 100 = ***69%****.*

5. CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir, após a realização deste trabalho, que um novo paradigma está surgindo na determinação da eficiência de uma reação ou processo químico. Até pouco tempo, ou mesmo nos dias de hoje, na disciplina de química orgânica experimental desenvolvida nos cursos de graduação em química, é ensinado que o cálculo de rendimento em porcentagem é suficiente para determinar a eficiência de um procedimento experimental. Neste cálculo de rendimento, são desprezados todos os resíduos formados e também os solventes e auxiliares que estão envolvidos no processo. Quando se busca uma química sustentável, é preciso levar em conta também, a eficiência atômica do método utilizado. Além, disso, os insumos (energia elétrica, solventes, auxiliares, etc) não podem ser desprezados. Neste contexto, o conceito de economia de átomos de B. Trost e o *fator E*, de R. Sheldon assumem um papel de destaque, pois chamam a atenção para estes aspectos.

No que tange à economia de átomos, pode-se dizer que, apesar de ser um método eficiente para medir a conversão dos átomos iniciais (dos reagentes) no produto final, deixa a desejar quando desconsidera a quantidade de solventes, catalisadores e auxiliares empregados no processo. Neste sentido, o *fator E* pode ser considerado um índice mais robusto, embora seja mais difícil de ser acessado quando não se tem as informações completas do processo. Entretanto, cada ferramenta utilizada separadamente, não pode fornecer dados suficientes para a avaliação da sustentabilidade do procedimento escolhido, sendo mais adequada à utilização conjunta das várias ferramentas mostradas neste trabalho.

Apesar de tudo o que foi visto neste trabalho, em termos de pesquisa, procedimentos industriais e aplicação do conceito de química verde nos cursos de graduação, encontrar sínteses ideais, onde se possa obter 100% de produto, sem a formação de rejeitos e ainda se proceder por métodos mais seguros, que possam ser aplicadas em todos os ramos da química, parece algo muito distante de ser alcançado. Contudo, se pensarmos nos ideais e nos projetos de desenvolvimento existentes há alguns anos, veremos que muitos desses planos também eram considerados impossíveis de serem alcançados e hoje são partes comuns do nosso dia-a-dia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS

1. Sanseverino, A. M.; *Ciência Hoje* **2002**, *31*, 20.

2. Gianetti, B. F.; Almeida, C. M. V. B.; *A Indústria Química no Contexto da Ecologia Industrial.* Disponível em: http://www.hottopos.com/regeq12/art1.htm, acessada em feveiro/2007.

3. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; *Quím. Nova* **2003**, *26*, 123.

4. Página de divulgação da Química Verde no Brasil. Disponível em: http://www.ufpel.tche.br/iqg/wwverde, acessada em 18/02/2007.

5. Dupont, J.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 825.

6. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C.; *Applied Catálises A: General* **2001**, *221*, 3.

7. Ryan, M. A.; Tinnesand, M.; *Introduction to Green Chemistry*; American Chemical Society: Washington, **2002**.

8. Armor, J. N.; *Applied Catálises A: General* **1999**, *189*, 153.

9. Lankey, R. L.; Anastas, P. T.; *Ind. Eng. Chem. Res*. **2002**, *41*, 4498.

10. Cann, M. C.; Connelly, M. E.; *Real World Cases in Green Chemistry*, American Chemical Society. Washington, DC, **2000**.

11. http://www.epa.gov/oppt/index.htm , acessada em março/2007.

12. http://www.epa.gov/greenchemistry, acessada em março/2007.

13. Pellerin, C.; *A Química Agora é Verde em 'Proteção ao Meio Ambiente: 30 anos de Progresso Americano'*, edição de junho de 2005 de ejournal USA Questões Globais. Disponível em: http://usinfo.state.gov/journals/itgic/0605/ijgp/pellerin.htm, acessada em fevereiro/2007.

14. Silva, F. M. da; Lacerda, P. S. B. de; Jr, J. J.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 103.

15. http://www.rsc.org/Publishing/Journals/gc/index.asp, acessada em março/2007.

16. Curzons, A. D.; Constable, D. J. C.; Mortimer, D. N.; Cunningham, V. L.; *Green Chem.* **2003**, *3*, 1.

17. Sanseverino, A. M.; *Quím. Nova* **2000**, *23*, 102.

18. Trost, B. M.; *Acc. Chem. Res*. **2002**, *35*, 695.

19. Sheldon, R. A.; *Chemistry & Industry* **1997**, *3*, 354.

20. Merat, L. M. O. C.; Gil, R. A da S. S.; *Quím. Nova* **2003**, *26*, 779.

21. Dupont , J.; *Quím. Nova* **2000**, *23*, 6.

22. Constable, D. J. C.; Curzons, A. D.; Cunningham, V. L.; *Green Chem*. **2002**,*4*, 521.

23. Wender, P. A.; Handy, S. T.; Wright, D. L.; *Chemistry & Industry* **1997**, 765.

24. Clark, J. H.; *Green Chem*. **1999,***1*, 1.

25. Allinger, Norman L.; *et.* al.– *Química Orgânica* – Editora Guanabara Koogan S. A ; 2 ª edição; **1976**, 292P.

26. Sheldon, R. A.; *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry* **2000**, *3*, 541.

27. Lerner, B. A.; *Chemistry & Industry* **1997**, 17.

28. Trost, B. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1995**, *34*, 259.

29. Hudlicky,T.; Frey, D. A.; Koroniak, L.; Claeboe, C. D.; Jr, L. E. B.; *Green Chem*. **1999**, *2*, 57.

30. Fiedler, H. D.; Nome, M.; Zucco, C.; Nome, F.; *Ciência da Sustentabilidade e a Química dentro da Conjuntura Educacional Brasileira*; Artigo disponível em http://www.qmc.ufsc.br/lacfi/downloads/Conjutura_Educacional.pdf, acessada em fevereiro/ 2007.

31. Winterton, N.; *Green Chem.* **2001**, *3*, G73.

32. Eissen, M.; Metzger, J. O.; *Chem. Eur. J*. **2002**, *8*, 3580.

33. Eissen, Marco; Metzger, Jürger O.; EATOS, Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses. O software pode ser obtido gratuitamente pelo site: http://www.chemie.uni-oldenburg.de/oc/metzger/eatos/, acessado em março/2007.

34. Daugsch, A.; Pastore, G.; *Quím. Nova* **2005**, *28*, 642.

35. Bennett, G. D.; *J. Chem. Educ*. **2006**, *83*, 1871.